

SÉRIE A, N° 3291

N° D'ORDRE :

4163.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROGER-GILBERT DOURIS

1^{re} THÈSE. — PRÉPARATION D'ACIDYLMÉSODIPHÉNYLANTHRACÈNES
ET EMPLOI EN SYNTHÈSE NAPHTACÉNIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *24 juin* 1959 devant la Commission d'examen.

MM NORMANT.....	<i>Président.</i>
FREYMANN.....	} <i>Examineurs.</i>
WILLEMART.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 3291

N° D'ORDRE :

4163

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROGER-GILBERT DOURIS

1^{re} THÈSE — PRÉPARATION D'ACIDYLMÉSODIPHÉNYLANTHRACÈNES
ET EMPLOI EN SYNTHÈSE NAPHTACÉNIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1959** devant la Commission d'examen.

MM. NORMANT..... *Président.*
FREYMAN..... } *Examineurs.*
WILLEMART..... }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lle} CAUCHOIS ...	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	PONCIN	T	Mécanique générale.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T	Chimie organique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres orga- nisés.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécu- laire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Microscopie et diffrac- tion électronique.
WYART	T	Minéralogie.	VIEMANN	T	Chimie org. et structu- rale.
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT ...	T	Spectroscopie et Physi- que céleste.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY	T	Physique de l'atmo- sphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.)
COULOMB	T	Physique du Globe.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GUINIER	T	Physique des solides.
P. DRACH	T	Zoologie.	JOST	T	Physiologie comparée.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
EPHROSSI	T	Génétique.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	MALAVARD	T	Aviation.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)	BRELOT	T	Calcul différentiel.
LUCAS	T	Recherches physiques.	NORMANT	T	Chimie organique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
MAX MORAND	T	Enseignement de phy- sique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathémati- ques.
SOLEILLET	T	Physique.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
DANJON	T	Astronomie.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PETIT	T	Biologie maritime.	CHADEFAUD	T	Botanique.
QUENEY	T	Météorologie et dynami- que atmosphérique.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales. comparées.
			DEVILLERS	T	Topologie algébrique.
			EHRESMANN	T	Anatomie et Histologie
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).

PROFESSEURS (suite)

GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	ROUAULT	T	Physique générale.
GOBEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
PISOT	T	Calcul des probabilités.	BARCHEWITZ		Chimie physique.
E. ROCH	T	Géologie.	BROSSEL		Physique atomique.
SCHATZMANN		Astrophysique.	BUSER		Biologie animale (P.C.B.).
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	CAMUS		Biol. vég. (P.C.B.).
ZAMANSKY	T	Mathém. générales.	CASTANG		Physique générale.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	CURIEN		Minéralogie et cristallographie.
RIZET		Génétique.	MOYSE		Physiologie végétale.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.	PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	POSSOMPES		Biologie animale (P.C.B.).
SOUGHAY	T	Chimie générale.	PULLMANN		Chimie théorique.
AIGRAIN	T	Electrotechnique.	TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité.
BRUSSET		Chimie minérale.	TONNELAT		Biologie physico-chimique.
M. LEVY		Physique théorique.	VILLE		Econométrie.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	DODÉ	T	Chimie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	GUINCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
LEDEBER	T	Chimie des substances organiques naturelles.	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} DUBREIL-JACOTIN	T	Mathématiques.	M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG-FERRAND	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	D'LANGE	T	Mathématiques (Orsay).
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	DENY	T	Mathématiques (Orsay).
LE ROLLAND		Mécanique des fluides.	P. GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
André MICHEL ..	T	Chimie (S.P.C.N.).	G. LUCAS	T	Géologie.
OLMER	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général Ch. MONIER

Ces recherches ont été poursuivies sous la direction de M. le Professeur Charles Dufraisse, Membre de l'Institut, dont j'ai pu apprécier le profond savoir et la très grande bienveillance. Qu'il me soit permis de lui présenter ici, l'expression de mes sentiments affectueux et de ma respectueuse et très vive reconnaissance

Ma gratitude va également à M. le Professeur Delépine, Membre de l'Institut, pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

Je remercie aussi très vivement, M. le Professeur A. Etienne, ancien Sous-Directeur du laboratoire de Chimie organique du Collège de France, pour les nombreux conseils expérimentaux et bibliographiques qu'il m'a donnés avec une inaltérable amabilité.

Enfin, je ne veux pas oublier l'atmosphère amicale qui régnait au Collège de France et que j'ai eu le plaisir de retrouver dans le laboratoire devenu celui de la Chimie organique des Hormones, sous la direction de M. le Professeur A. Horeau et de M. le Sous-Directeur J. Jacques; qu'il me soit permis de remercier tous ceux qui m'ont aidé avec tant de gentillesse, au cours de l'exécution de ce travail.

Je désire également exprimer, à cette occasion, mon affectueuse reconnaissance à mon père, le Professeur Roger Douris, Membre correspondant de l'Académie de Médecine, qui a su éveiller en moi, le goût de la recherche scientifique.

PRÉPARATION D'ACIDYLMÉSODIPHÉNYLANTHRACÈNES ET EMPLOI EN SYNTHÈSE NAPHTACÉNIQUE (*)

Par ROGER-GILBERT DOURIS

INTRODUCTION

Le diphenyl-9,10 anthracène est un composé photooxydable qui fournit un très bon exemple ⁽¹⁾ de « l'union labile de l'oxygène au carbone ». Cette propriété curieuse a été l'objet de nombreuses études faites par Ch. Dufraisse et ses collaborateurs qui préparèrent de nombreuses substances présentant ce caractère à des degrés divers. L'étude de ces phénomènes est donc très avancée, mais il reste encore quelques problèmes particuliers non résolus et, par suite, la préparation de dérivés nouveaux de l'anthracène ou du naphtacène garde tout son intérêt. D'autre part, la chimie du naphtacène s'est trouvée, récemment, mise en vedette, quand la démonstration eut été donnée que des antibiotiques aussi importants que la terramycine et l'auroomycine avaient un squelette naphtacénique.

Notre but fut donc de préparer des corps nouveaux appartenant aux séries de l'anthracène et éventuellement du naphtacène, en partant du mésodiphénylanthracène, le passage direct d'un noyau à l'autre présentant un caractère assez inhabituel.

Le mésodiphénylanthracène a été préparé pour la première fois par Haller et Guyot par phénylation de l'anthraquinone et réduction ultérieure du diquinol obtenu ⁽²⁾. Cette préparation fut reprise et perfec-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques.

(1) Ch. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *C. R. Ac. Sc.*, 1935, **201**, 280.

(2) A. HALLER et A. GUYOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 795.

tionnée par Ch. Dufraisse et J. Le Bras ⁽³⁾, puis par Ch. Dufraisse et A. Etienne ⁽⁴⁾, qui réussirent à faire la réaction à froid, en utilisant un dispositif imité du broyeur à boulet.

Cette méthode, convenablement modifiée, est un procédé général de préparation des dérivés du diphényl-9,10 anthracène, si l'on utilise une anthraquinone de départ possédant déjà des substituants en place. Si l'on envisage, au contraire, d'introduire des substituants dans la molécule du mésodiphénylanthracène déjà préparée, la méthode de Friedel et Crafts apparaît comme un procédé susceptible de donner des résultats très variés. C'est l'application de cette méthode qui nous a fourni les produits de base, nécessaires à la préparation des substances étudiées au cours de ce travail.

Un rappel rapide des principaux faits concernant la réactivité de l'anthracène simple va nous donner quelques indications précieuses.

Dans l'anthracène, ce sont les positions méso qui se montrent les plus sensibles à beaucoup de réactions, telles que l'oxydation, la photo-oxydation, l'halogénéation, la nitration, l'hydrogénation dans de nombreuses conditions, la synthèse diénique, etc. Cette sensibilité des positions 9 et 10 se retrouve dans un certain nombre de condensations de Friedel et Crafts de l'anthracène avec le chlorure de benzoyle ⁽⁵⁾, avec le bromure de cyanogène ⁽⁶⁾, avec le chlorure d'oxalyle ⁽⁷⁾.

Cependant, certaines condensations intéressent la position 2 : telle la condensation de l'anthracène avec l'anhydride succinique en présence de chlorure d'aluminium, réalisée par Fieser et Peters ⁽⁸⁾ d'une part, et par Cook et Robinson ⁽⁹⁾ d'autre part. Ces auteurs n'ont mis en évidence que l'acide antroyl-2 propionique. Cependant Bergmann et Weizmann auraient trouvé des traces de l'isomère en -1, dans les eaux mères de purification de l'isomère en -2 ⁽¹⁰⁾.

La condensation de l'anthracène avec le chlorure d'acétyle en présence de Cl_3Al fournit surtout l'acétyl-2 anthracène, accompagné d'un peu d'acétyl-1 anthracène ^(11, a). A basse température et en présence d'un gros excès de chlorure d'acétyle, on obtient l'acétyl-9 anthracène ^(11, b) qu'il est possible de transformer en acétyl-2 anthracène par chauffage à 40° dans le nitrobenzène, en présence de Cl_3Al . Ces faits

⁽³⁾ Ch. DUFRASSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 1041-1045.

⁽⁴⁾ Ch. DUFRASSE et A. ÉTIENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 1042.

⁽⁵⁾ F. KROLLPFEIFFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1923, **56**, 2364.

⁽⁶⁾ P. KARRER et E. ZELLER, *Helv. Chim. Acta*, 1919, **2**, 482.

⁽⁷⁾ C. LIEBERMANN et M. ZSUFFA, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1911, **44**, 208.

⁽⁸⁾ L. F. FIESER et M. A. PETERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4355.

⁽⁹⁾ J. W. COOK et A. M. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1938, 505.

⁽¹⁰⁾ E. BERGMANN et A. WEIZMANN, *J. Chem. Soc.*, 1938, 1243.

⁽¹¹⁾ I. G. FARBEN INDUSTRIE : a) D. R. P. 492 247, 1928 ; b) D. R. P. 493 688, 1930.

permettent de penser que la position méso reste, dans ce cas, la plus réactive, tandis que la position -2 apparaît comme la plus stable.

L'influence des conditions de réaction sur le résultat de la condensation n'est pas particulière à l'anthracène. Chopin ⁽¹²⁾ a montré que par action en présence de Cl_3Al , du chlorure d'acétyle sur le naphthalène, on obtenait l'acétyl-1 ou l'acétyl-2 naphthalène selon le solvant employé. Baddeley ⁽¹³⁾ qui a repris cette étude, arrive à des résultats analogues et pense qu'on obtient de préférence l'acétyl-2 naphthalène, quand on ajoute dans le milieu réactionnel des substances, comme le nitrobenzène, qui contribuent à la formation de complexes moins réactifs. Ces complexes réagiraient plus facilement en position -2 moins réactive que la position -1, mais moins encombrée au point de vue stérique.

Pour revenir à l'anthracène, on peut donc dire que les positions privilégiées dans l'acylation selon Friedel et Crafts, semblent être les positions -2 et -9, la position -1 apparaissant beaucoup plus exceptionnelle.

Dans le cas du mésodiphénylanthracène, les substitutions peuvent se faire, *a priori*, sur le noyau anthracène et sur les noyaux phényles substituants. Dans le noyau anthracène, on ne peut envisager de substitutions en -9 ou -10, puisque ces positions sont occupées par les phényles. La position -1 devient encore moins probable que dans le cas de l'anthracène simple, car il est vraisemblable que les phényles placés en méso introduisent une cause d'encombrement stérique considérable.

Cette hypothèse trouve d'ailleurs une justification dans l'étude du spectre ultra-violet du mésodiphénylanthracène, dont l'aspect est extrêmement voisin de celui de l'anthracène lui-même. Cette similitude peut sembler anormale, étant donné le changement considérable que devrait apporter la présence des substituants phényles. On peut expliquer cette anomalie en admettant que, par suite d'effet stérique entre les hydrogènes placés en ortho sur les substituants phényles et les hydrogènes en positions -1, -4, -5, -8, du noyau anthracène, les substituants phényles soient empêchés de se placer dans le plan du noyau anthracène et se trouvent ainsi éliminés du système résonnant anthracénique ⁽¹⁴⁾.

Cette notion d'encombrement stérique amène donc à penser que les acylations selon Friedel et Crafts du mésodiphénylanthracène se feront très probablement en position -2. C'est ce que de Bruyn a constaté en préparant, par application de la réaction Friedel et Crafts, les dérivés acétylé, propionylé et benzoylé du mésodiphénylanthracène ⁽¹⁵⁾. Nous aboutirons à la même conclusion pour nos propres expériences.

⁽¹²⁾ CHOPIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 613.

⁽¹³⁾ G. BADDELEY, *J. Chem. Soc.*, 1949, S. 99.

⁽¹⁴⁾ R. NORMAN JONES, *Chem. Review*, 1943, **32**, 33.

⁽¹⁵⁾ P. DE BRUYN, *Thèse sciences*, Paris, 1945, 17-22.

Nous avons divisé notre exposé en trois parties :

Dans une première partie, nous étudions la condensation du chlorure d'éthoxalyle et du mésodiphénylanthracène, en présence de chlorure d'aluminium, qui nous a fourni l'ester éthylique de l'acide diphényl-9, 10 anthryl-2 glyoxylique; ce corps a servi à la préparation d'un certain nombre de dérivés, parmi lesquels on trouve un aldéhyde anthracénique et deux acides à chaîne latérale saturée.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la condensation de l'anhydride succinique et du mésodiphénylanthracène, en présence de chlorure d'aluminium, qui a donné l'acide (diphényl-9', 10' anthroyl-2')-3 propionique. La transformation en acide correspondant à chaîne latérale saturée a été le point de départ d'une série de synthèses de corps cyclisés et en particulier du triphényl-1.9, 10 naphtacène.

Dans la troisième partie, nous décrivons les réactions qui permettent de passer du même acide (diphényl-9', 10' anthroyl-2')-3 propionique au tétraphényl-1,4,9, 10 naphtacène, isomère du rubrène.

Cet ensemble de résultats peut être considéré comme un procédé supplémentaire d'obtention de l'enchaînement naphtacénique, pour la formation duquel on utilise habituellement des méthodes très différentes et des matières premières non anthracéniques.

En terminant, nous avons fait une étude spectrographique comparative des phénylnaphtacènes et des phénylchloronaphtacènes qui nous a donné un ensemble de résultats assez cohérents, concernant les déplacements bathochromes provoqués par l'introduction de substitutions phénylées ou chlorées dans la molécule du naphtacène.

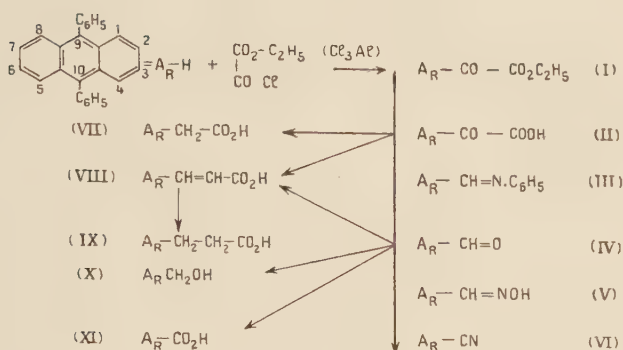
PREMIÈRE PARTIE

CONDENSATION DU CHLORURE D'ÉTHOXALYLE AVEC LE MÉSODIPHÉNYLANTHRACÈNE

Nous étudierons ici, successivement, la suite des réactions qui, partant du mésodiphénylanthracène, permettent de passer à un aldéhyde anthracénique, le formyl-2 diphényl-9, 10 anthracène dont nous verrons quelques propriétés et, en particulier, sa condensation avec l'acide malonique.

Voici le schéma général de ces réactions (tableau I).

TABLEAU I

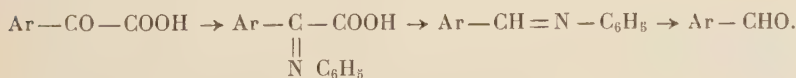


CHAPITRE PREMIER

Le formyl-2 diphényl-9,10 anthracène.

La méthode de préparation des aldéhydes aromatiques, due à Bouveault, est basée sur la décomposition des acides aryl glyoxyliques, obtenus par condensation en présence de chlorure d'aluminium, d'un hydrocarbure aromatique avec le chlorure d'éthoxalyle (¹⁶).

Ces acides glyoxyliques ArCOCO_2H se décomposent sous l'influence de la chaleur, en donnant, avec de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique, un mélange de l'acide aromatique ArCO_2H et de l'aldéhyde correspondant ArCHO (¹⁷). Bouveault a montré que, si on chauffe les acides glyoxyliques à 180° en présence d'aniline, il se forme successivement, le sel d'aniline, un acide iminé, puis, avec perte de gaz carbonique, une aldimine qu'on transforme en aldéhyde par simple hydrolyse :



La formation des acides arylglyoxyliques à partir du chlorure d'éthoxalyle a été étudiée par différents auteurs pour divers hydrocar-

(¹⁶) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1896, **15**, 1014.

(¹⁷) L. CLAISEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1877, **10**, 429.

bures aromatiques ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ et pour les éthers-oxydes des phénols.

Pour éviter l'usage du chlorure d'éthoxalyle, produit assez laborieux à préparer, Verley ⁽²⁰⁾ a proposé l'oxydation en milieu alcalin des aryl-méthylcétone bromées, méthode critiquée par Bouveault ⁽²¹⁾, qui redoutait la bromuration du noyau susceptible d'apporter des impuretés dans l'ester arylglyoxylique obtenu.

Nous avons cherché à appliquer la méthode de Bouveault au mésodiphénylanthracène, pour obtenir un aldéhyde anthracénique, substance pouvant présenter un intérêt particulier, au double point de vue de l'oxydation et de la photooxydation ⁽²²⁾.

Nos premiers essais, inspirés de la technique primitive préconisée par Bouveault, donnèrent des résultats peu encourageants. En présence de sulfure de carbone, le milieu réactionnel n'est pas homogène, et il se forme un précipité important qui doit englober la majeure partie du chlorure d'aluminium. En effet, si l'on traite séparément le précipité et la solution surnageante, on obtient dans le premier cas, un peu de produit cristallisable ($F = 130^\circ$ environ), et dans le second cas, du diphénylanthracène un peu altéré (F vers 240° - 250°). On ne peut guère espérer améliorer la réaction en chauffant, car le diphénylanthracène est sensible au chlorure d'aluminium. Nous avons préféré effectuer la réaction à la température ordinaire, en milieu homogène, en utilisant le chlorobenzène, solvant qui s'est montré efficace et pratique.

Il n'y a guère à redouter une condensation parasite du chlorure d'éthoxalyle avec le chlorobenzène, ce solvant ayant souvent été utilisé dans les réactions de Friedel et Crafts. D'autre part, l'acide *p*.chlorophénylglyoxylique a été obtenu par oxydation de la *p*.chloroacétophénone ou de la *p*.chlorobromacétophénone ⁽²³⁾ selon la méthode de Verley, et non par la méthode de Bouveault.

La suite des opérations, une fois obtenu le mésodiphénylanthrylglyoxylate d'éthyle (I) (tableau I), comporte la saponification de cet ester, et le passage à l'acide correspondant (II). Un chauffage de l'acide dans l'aniline fournit directement l'imine aldéhydique (III), d'où on passe à l'aldéhyde libre (IV) par hydrolyse acide (*).

Il faut ensuite déterminer, en quel point du noyau anthracénique la chaîne latérale se trouve fixée. Plusieurs procédés peuvent être envisagés qui intéressent soit le groupement glyoxylique, soit le groupement aldéhyde.

On a proposé le chauffage des acides arylglyoxyliques dans l'acide

⁽¹⁸⁾ L. ROUSSET, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, **47**, 300.

⁽¹⁹⁾ G. M. BADGER et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1940, 410.

⁽²⁰⁾ A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, **47**, 912.

⁽²¹⁾ L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, **47**, 1022.

⁽²²⁾ R. G. DOURIS, *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **229**, 224.

⁽²³⁾ A. COLLET, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, **24**, 69.

(*) Voir aussi p. 487.

sulfurique concentré ⁽²⁴⁾ qui conduit aux acides arylcarboxyliques correspondants. Dans notre cas particulier, il n'y eut pas de résultat utilisable, peut-être à cause de la sensibilité du noyau à l'acide sulfurique. Le chauffage de l'ester avec de la poudre de verre contenant des traces de fer ne fut pas plus heureux ⁽²⁵⁾. Restait l'oxydation de la chaîne latérale qui pouvait, elle aussi, conduire à l'acide diphényl-9,10 anthracène carboxylique, aussi bien dans le cas de l'acide diphényl-9,10 anthrylgyoxylique que dans celui de l'aldéhyde dérivant de cet acide.

Cette oxydation, essayée dans les deux cas, donna de bons résultats, surtout avec l'aldéhyde. La réaction menée en milieu acéto-chromique, conduit, par attaque du noyau en méso et de la chaîne latérale aldéhyde, à un diquinol acide, dont la formation dans ces conditions est une réaction habituelle du noyau, bien étudiée sur le diphénylanthracène lui-même par Ch. Dufraisse et J. Le Bras ⁽³⁾. Ce diquinol acide, d'ailleurs connu ⁽¹⁵⁾, donne par le procédé classique de réduction à l'iodure de potassium et hypophosphite de sodium, l'acide diphényl-9,10 anthracène carboxylique-2 (XI) qu'on identifie par comparaison avec un échantillon authentique (épreuve du mélange). Le corps de référence provenait de la carbonatation du magnésien du diphényl-9,10 bromo-2 anthracène ⁽²⁶⁾.

La chaîne latérale de la série de produits préparés est donc bien fixée en position -2 du noyau anthracène.

Pour hydrogéner complètement la fonction cétone de l'acide diphényl-9,10 anthrylgyoxylique nous avons employé la méthode de Huang-Minlon ⁽²⁷⁾, qui repose sur la décomposition de l'hydrazone correspondante, par chauffage en milieu alcalin concentré, à la pression ordinaire et en présence de diéthylène glycol. On a ainsi obtenu l'acide diphényl-9,10 anthryl-2 acétique (VII), qui est le premier terme d'une série dont nous avons préparé quatre représentants. Ils possèdent, en commun, le double caractère d'être presque incolores et de présenter une fluorescence bleue intense en solution éthérée. On peut y voir un exemple de l'influence du couplage des chromophores sur la couleur, car contrairement à ces acides à carboxyles extranucléaires, l'acide diphényl-9,10 anthracène carboxylique-2, à carboxyle juxtanucléaire, est nettement jaune.

Le formyl-2 diphényl-9,10 anthracène possède des propriétés réductrices très atténuées. Il ne réduit ni le réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal) ni le réactif de Nessler même à chaud, peut-être à cause de son insolubilité dans l'eau. Nous avons vu qu'il s'oxydait régulièrement par l'acide chromique, à froid, en milieu acétique.

⁽²⁴⁾ L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, **17**, 363.

⁽²⁵⁾ *Synthèses organiques*, vol. **2**, p. 95 (éd. française).

⁽²⁶⁾ L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 192.

⁽²⁷⁾ HUANG-MINLON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2487.

L'oxygène gazeux, à froid et à l'obscurité, ne l'attaque pratiquement pas, comme nous avons pu le constater au cours d'un essai qui dura environ 22 mois. Par contre, à la lumière solaire, et en solution sulfo-carbonique, il se transforme en photooxyde incolore, capable de restituer son oxygène avec un excellent rendement par chauffage sous vide. Après décomposition du photooxyde, on retrouve du formyl-2 diphénylanthracène, peu souillé, dans lequel on ne peut mettre en évidence une formation appréciable de l'acide diphénylanthracène carboxylique correspondant. Cette expérience montre la résistance à l'oxydation de la fonction aldéhyde, mais aussi le caractère assez peu réactif de l'oxygène provenant de la décomposition des photooxydes.

Rappelons qu'une certaine incertitude persiste relativement à la réactivité de l'oxygène photooxydique. Ch. Dufraisse et L. Velluz⁽²⁸⁾, étudiant la décomposition du photooxyde du diméthoxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène, ont constaté l'incapacité de l'oxygène produit à oxyder à l'obscurité le tétraphénylnaphtacène ou l'hydrogène moléculaire, mais la possibilité d'impressionner la plaque photographique à travers un papier noir. Cette expérience permet de penser que l'oxygène libéré pourrait présenter, au moment de son émission, une certaine activité. Cependant, des mesures physicochimiques ont montré, pour ce même photooxyde, que sa décomposition devait libérer de l'oxygène moléculaire, donc relativement peu réactif⁽²⁹⁾.

Inversement, l'hydrogénation du formyl-2 diphényl-9,10 anthracène par l'hydrure de lithium et d'aluminium conduit à l'alcool correspondant (X). Par contre les essais de réaction de Cannizzaro ont été peu probants, sans doute à cause de l'insolubilité du produit dans le milieu réactionnel aqueux ou même alcoolique. La réaction demeure très incomplète, et il est tout juste possible d'isoler une très petite quantité de l'acide provenant de la dismutation.

Le formyl-2 diphényl-9,10 anthracène réagit avec le chlorhydrate d'hydroxylamine pour donner une oxime (V), que la déshydratation transforme en nitrile (VI). Ce nitrile montre un curieux point de fusion double.

Le même nitrile peut être obtenu directement, à partir de l'acide diphényl-9,10 anthryl-2 glyoxylique (II) sur lequel on fait réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine, ce qui donne vraisemblablement un α -oximinoacide qu'il n'a pas été possible d'isoler. Mais ce produit brut, traité par l'anhydride acétique, fournit le nitrile précédent selon la réaction probable :



signalée comme réaction générale des α -oximinoacides⁽³⁰⁾.

⁽²⁸⁾ Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **8**, 171.

⁽²⁹⁾ R. AUDUBERT et C. RACZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10**, 380.

⁽³⁰⁾ A. HANTZSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1891, **24**, 50.

CHAPITRE II

**Condensation du formyl-2 diphényl-9,10 anthracène
et de l'acide malonique.**

Après quelques essais infructueux d'application de la méthode de Perkin, nous avons condensé le formyldiphénylanthracène avec l'acide malonique en présence de pyridine et de pipéridine, ce qui conduisit à l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 acrylique (VIII) (Condensation de Doebner).

Nous avons, d'autre part, appliqué avec succès cette méthode de condensation, directement à l'acide diphényl-9,10 anthryl 2 glyoxylique, ce qui donna avec un bon rendement, l'acide diphénylanthryl acrylique précédent. Ce procédé économise des stades intermédiaires.

Quelle explication peut on envisager pour cette dernière réaction ?

Doit-on penser que l'acide malonique réagit directement sur l'acide arylglyoxylique en donnant un dérivé intermédiaire triacide instable ou au contraire, que l'acide diphénylanthrylglyoxylique se décompose, en donnant le formyldiphénylanthracène qui réagit à son tour sur l'acide malonique comme précédemment ?

Nous ne trancherons pas le débat, mais nous rappellerons qu'on a montré que les acides arylglyoxyliques peuvent se décomposer sous l'influence catalytique des amines et des aminoacides ⁽³¹⁾. Nous avons, nous-même, vérifié que le chauffage de l'acide diphényl-9,10 anthryl-2 glyoxylique avec un mélange de pyridine et de pipéridine anhydres donne, avec un bon rendement, le formyl-2 diphényl-9,10 anthracène, au point que la réaction peut être considérée comme un moyen de préparation de cet aldéhyde. Nous pensons donc qu'il y a quelques chances pour que la formation intermédiaire de l'aldéhyde, précède la réaction avec l'acide malonique.

L'hydrogénation des acides éthyléniques du type acrylique peut être obtenue par différentes méthodes. L'amalgame de sodium, par exemple, est très utilisé ; il a échoué dans notre cas particulier, peut-être à cause d'une attaque possible du noyau rendant la réaction très complexe ; un réactif alcalin (sodium et alcool amylique) a, en effet, été employé pour hydrogéner en méso le diphényl-9,10 anthracène ⁽³²⁾.

Après quelques essais avec le couple zinc-nickel ⁽³³⁾, nous avons adopté finalement l'hydrogénation catalytique en présence de nickel

⁽³¹⁾ V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, t. 11, 1266.

⁽³²⁾ Ch. DUFRAISSE, M. et M^{me} VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1078.

⁽³³⁾ V. HARLAY, *Gall. Pharm. Acta*, 1944, 17.

Raney, en opérant non pas sur l'acide libre peu soluble dans l'alcool, mais sur son sel de sodium. Nous avons ainsi obtenu l'acide (diphényl-9', 10' anthryl-2')-3 propionique (IX), homologue supérieur de l'acide signalé au chapitre précédent (VII).

Cet acide peut être cyclisé en utilisant une méthode que nous avons conservée par la suite, qui consiste à préparer intermédiairement le chlorure d'acide (sans l'isoler) et à effectuer la cyclisation de ce chlorure d'acide brut, en présence d'un agent comme le chlorure d'aluminium.

Si on prépare le chlorure d'acide intermédiaire, par action de chlorure de thionyle sur l'acide diphénylanthryl propionique, on constate une formation assez importante de l'anhydride correspondant. Cette formation parasite a déjà été signalée⁽³⁴⁾ et n'est pas très favorable à l'obtention d'un bon rendement de produit cyclisé, une moitié de l'acide provenant de l'anhydride se trouvant éliminée de la cyclisation. C'est pourquoi, nous avons préféré comme agent chlorant, le pentachlorure de phosphore.

Nous n'avons pas pu établir d'une façon certaine la structure exacte du composé de cyclisation, en ce qui concerne l'orientation linéaire ou angulaire du cycle pentagonal ajouté au noyau anthracène. Quelques essais de préparation de corps de référence, soit par oxydation de la molécule, soit en envisageant les procédés d'extension de cycles, n'ont pas donné de résultat et n'ont pu être poursuivis en raison de la très petite quantité de produit dont nous disposions.

Une étude spectrographique comparative effectuée sur l'acétyl-2 diphényl-9, 10 anthracène⁽³⁵⁾, la diphényl-9, 10 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtacénone-1 (p. 505) et sur le produit de cyclisation pentagonale, a fourni trois courbes d'absorption présentant des allures très analogues, n'apportant cependant aucune solution pour le problème posé, même quand on compare avec les spectres de l'indanone, de la tétralone et de l'*o*-méthylpropiophénone⁽³⁵⁾.

Il est cependant très vraisemblable que la cyclisation a été linéaire, étant donné le caractère privilégié de la position -2 du diphényl-9, 10 anthracène, que l'expérience a vérifié dans tous les autres cas étudiés au cours de ce travail.

Partie expérimentale.

Chlorure d'éthoxalyle. — Ce corps a été préparé par action du chlorure de thionyle sur l'oxalate acide d'éthyle⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾.

⁽³⁴⁾ *Synthèses organiques*, vol. 4, p. 235.

⁽³⁵⁾ P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 332.

⁽³⁶⁾ E. FOURNEAU et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 537.

⁽³⁷⁾ CONTZEN-CROWET, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1926, 35, 165.

Diphényl-9,10 anthryl-2 glyoxylate d'éthyle (I), $C_{30}H_{22}O_3$. — Dans un ballon tricol muni d'un agitateur et d'une garde à chlorure de calcium anhydre, on introduit successivement 5 g de mésodiphénylanthracène (1 mol.), 5 g de chlorure d'éthoxalyle (2,5 mol.), 190 cm³ de monochlorobenzène sec puis 4 g de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé récemment sublimé⁽³⁸⁾. La réaction demande 2,30 h environ, à la température ordinaire, en agitant. On traite alors le liquide vert foncé obtenu par un mélange de glace et de ClH, puis on épuise à l'éther. La solution étherée, après lavage avec une solution de CO_2NaH est traitée selon les voies usuelles. Le résidu de la distillation des solvants cristallise par amorçage en présence d'un peu d'éther. On recristallise dans l'acétate d'éthyle : rendement global : 67 p. 100. Le produit se présente en petites aiguilles, jaune d'or ($F_{inst} = 135^\circ$).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,69 ; H, 5,15. — Tr. : C, 83,33 ; H, 5,19.

Diphényl-9,10 anthryl-2 glyoxylate de sodium. — On chauffe à reflux, pendant 2 heures, 5 g de l'ester précédent, 12,5 cm³ de soude à 10 p. 100, 25 cm³ d'alcool et 25 cm³ d'eau. Le sel de sodium cristallise par refroidissement en paillettes jaunes (rendement : 93 p. 100). On recristallise dans l'alcool à 95°.

Analyse. — Dosage de sodium dans un échantillon séché sous vide à 130° : Calc. p. 100, Na : 5,42 ; tr. : 5,39. Le produit recristallisé perd par séchage 12 p. 100 de son poids qu'il reprend par exposition à l'air.

Acide diphényl-9,10 anthryl-2 glyoxylique (II), $C_{28}H_{18}O_3$. — On l'obtient, en épuisant à l'éther, le sel sodique précédent traité par ClH. L'acide libre obtenu après distillation de la solution étherée (rendement : 93 p. 100) se présente en paillettes retenant énergiquement 17,5 p. 100 d'éther (0,97 mol.) qui ne part totalement que par chauffage à 110°-120° sous vide, pendant que le produit devient rouge-orangé ($F_{inst} = 156^\circ$). On peut aussi le recristalliser dans l'acide acétique dont il retient énergiquement 0,63 mol.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,57 ; H, 4,508. — Tr. : C, 83,1 ; H, 4,5.

N-phényl (diphényl-9,10 anthryl-2 méthanimine) (III), $C_{33}H_{23}N$. — On chauffe à 150° un mélange de 2 g d'acide diphénylanthrylglyoxylique et de 10 cm³ d'aniline. On arrête quand cesse le dégagement gazeux, puis on distille sous vide l'excès d'aniline. Le résidu est une huile épaisse qui cristallise par grattage en présence d'éther. On obtient

⁽³⁸⁾ Ch. DUFRAISSE et A. ALLAIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **41**, 533.

ainsi 1,85 g de produit. Après recristallisation dans le benzène, les cristaux retiennent 0,85 mol. de solvant, qu'on élimine par chauffage sous vide à 140°, $F_{\text{inst}} = 214^\circ$. Rendement final : 77 p. 100 de la théorie.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 91,42 ; H, 5,34 ; N, 3,23. — Tr. : C, 91,25 ; H, 5,22 ; N, 3,42.

Formyl-2 diphenyl-9,10 anthracène (IV), $C_{27}H_{18}O$. — 1° On chauffe 1 g de l'imine précédente avec 2 cm³ d'alcool à 90° et 30 cm³ de ClH à 25 p. 100, au bain-marie bouillant, pendant 30 minutes. Le produit passe à l'orangé puis au jaune. Le rendement global est de 92 p. 100 en produit recristallisé dans le benzène. Le formyl 2 diphenyl-9,10 anthracène se présente en petits cristaux jaunes donnant des solutions benzéniques à fluorescence bleue intense : $F_{\text{inst}} = 228^\circ$. Le mélange avec l'imine matière première fond vers 170°.

2° *Autre méthode*. — On chauffe au reflux, pendant 1 heure, un mélange de 0,20 g d'acide diphenylanthrylgyloxique, 8 cm³ de pyridine et 22 gouttes de pipéridine. Un dégagement gazeux commence bien avant le début de l'ébullition. Après reprise par l'eau et extraction à l'éther, on obtient par les voies habituelles, un résidu cristallisé. La recristallisation dans le benzène donne 0,12 g de produit reconnu identique, par la mesure du point de fusion du mélange, au formyl-2 diphenyl 9,10 anthracène préparé par la méthode ci-dessus (rendement global en premier jet : 67 p. 100).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,48 ; H, 5,06. — Tr. : C, 90,2 ; H, 5,02.

Oxydation chromique du formyl-2 diphenyl-9,10 anthracène. — A une solution refroidie de 0,20 g de formyldiphenylanthracène dans 40 cm³ d'acide acétique, on ajoute 0,60 g d'anhydride chromique dissous dans 4 cm³ d'eau. On laisse en contact à froid, en agitant de temps à autre, pendant 6 heures. Ensuite, on ajoute de nouveau 0,60 g d'anhydride chromique et 4 cm³ d'eau, et on laisse réagir encore 6 heures. On reprend par l'eau et épuise à l'éther. Par extraction à la soude diluée, on sépare l'acide formé à l'état de sel de sodium. On passe ensuite à l'acide libre (0,27 g), qu'on recristallise dans l'acide acétique. L'acide diphenyl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène carboxylique-2 ainsi obtenu est solvate. Par chauffage sous vide à 140°-145°, il perd 1,53 mol. d'acide acétique et fond à 189° (peu net) ⁽¹⁵⁾.

Analyse. — A été faite sur le produit renfermant 1,53 mol. d'acide acétique : Calc. p. 100 : C, 73,87 ; H, 5,26. — Tr. : C, 73,90 ; H, 5,16.

Acide diphenyl-9,10 anthracène carboxylique-2 (XI) et ester méthylique. — On fait bouillir 5 minutes 0,10 g du diquinol acide précédent avec 0,10 g d'iodure de potassium, 0,20 g d'hypophosphite

de sodium et 6 cm³ d'acide acétique. Au refroidissement, on recueille 0,065 g d'acide diphénylanthracène carboxylique-2 (73 p. 100 de la théorie), qu'on recrystallise dans le benzène et sèche sous vide à 100° : $F_{\text{inst}} = 282^\circ$. Le mélange avec un échantillon authentique de Velluz ⁽²⁶⁾ fond aussi à 282°.

L'ester méthylique de cet acide a été préparé par estérification directe dans l'alcool méthylique en présence de gaz chlorhydrique, à l'ébullition. Recrystallisé dans l'alcool méthylique, il fond à 170° (inst.), de même que son mélange avec un échantillon authentique ⁽²⁶⁾.

Phénylhydrazone du formyl-2 diphényl-9,10 anthracène, C₃₃H₂₁N₂. — On porte au bain-marie bouillant 15 minutes, 0,30 g de formyl-2 diphénylanthracène, 0,12 g de phénylhydrazine et 23 cm³ d'acide acétique. La phénylhydrazone cristallise par refroidissement (85 p. 100 de la théorie). $F_{\text{inst}} = 287^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 6,24. — Tr. : N, 6,2.

Oxime du formyl-2 diphényl-9,10 anthracène (V), C₂₇H₁₉NO. — On chauffe au bain-marie bouillant, pendant 1 heure, 0,25 g de formyl-2 diphénylanthracène, 0,06 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,5 cm³ de pyridine. Le produit de la réaction est versé dans 25 cm³ d'eau. On acidifie par ClH dilué en présence d'hélianthine puis extrait à l'éther, qui, après traitement habituel, fournit un résidu qu'on recrystallise dans le benzène. On obtient ainsi 0,28 g de produit (rendement : 82 p. 100) qu'on sèche sous vide à 100° (perte de poids : 1,75 mol. de benzène). L'oxime désolvaté fond à 201° (inst.).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,83 ; H, 5,12 ; N, 3,75. — Tr. : C, 86,61 ; H, 5,09 ; N, 3,71.

Cyano-2 diphényl-9,10 anthracène (VI), C₂₇H₁₇N. — 1° On traite à l'ébullition, pendant 1 heure, l'oxime précédent par 25 fois son poids d'anhydride acétique. On reprend ensuite par l'eau, extrait à l'éther, puis, par les traitements usuels, obtient le nitrile correspondant qu'on fait recrystalliser dans l'acide acétique (rendement global : 60 p. 100). Le cyano-2 diphényl-9,10 anthracène est de couleur jaune clair et donne des solutions éthérées à fluorescence bleue intense ; $F_{\text{inst}} = 205^\circ$. Point de fusion du mélange avec l'oxime : 170°.

Ce nitrile, chauffé sous vide à 200° environ, change d'aspect *sans perdre de poids*. Ainsi traité, il fond à 215° (inst.). Recrystallisé à nouveau dans l'acide acétique, il fond à nouveau à 205°.

2° *Autre méthode*. — On chauffe au reflux, pendant 1/2 heure, 1 g de diphényl-9,10 anthryl-2 glyoxylate de sodium, 0,35 g de chlorhydrate

d'hydroxylamine et 30 cm³ d'alcool à 90°. Ensuite, on distille au 1/3, ce qui précipite du chlorure de sodium, et épuise par l'éther en présence de ClH dilué. L'opération habituelle conduit à un résidu huileux qui n'a pas cristallisé. On le traite directement par 25 cm³ d'anhydride acétique à l'ébullition pendant 1/2 heure. Par refroidissement le nitrile précédent cristallise, et on obtient, avec les récupérations, 0,60 g de produit, $F_{\text{inst}} = 205^\circ$ (rendement brut : 72 p. 100). L'identité des deux produits est prouvée par l'étude du point de fusion du mélange.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 91,23 ; H, 4,82 ; N, 3,94. — Tr. : C, 90,79 ; H, 4,95 ; N, 3,95.

Diphényl-9,10 anthracène méthylol-2 (X), C₂₇H₂₀O. — Dans une fiole portant un réfrigérant et un agitateur mécanique, on introduit 0,10 g d'hydruure de lithium et aluminium et 5 cm³ d'éther anhydre, puis, peu à peu, une suspension de 0,20 g de formyl-2 diphényl-9,10 anthracène dans 20 cm³ d'éther anhydre. La réaction est terminée en quelques minutes. On détruit le gros excès d'hydruure par addition prudente d'eau, puis on décompose le complexe alumino-lithien par addition d'acide sulfurique au 1/10. L'extract éthéré, peu coloré, présente une fluorescence violette intense. L'alcool isolé est recristallisé dans le benzène ou mieux dans le toluène (0,14 g de produit de premier jet). Le rendement global, avec les récupérations est de 85 p. 100. $F_{\text{inst}} = 178^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 89,96 ; H, 5,59. — Tr. : C, 89,72 ; H, 5,55.

Acide diphényl-9,10 anthryl-2 acétique (VII), C₂₈H₂₀O₂. — On chauffe 1/2 heure à reflux au bain d'huile à 100°-110°, un mélange de 0,50 g de diphénylanthracène glyoxylate d'éthyle, 5 cm³ de diéthylène-glycol, 0,25 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 90 p. 100 et 0,40 g de potasse. On enlève le réfrigérant puis on chauffe 2 heures à 210°-220°. Le produit de la réaction est repris par de l'acide chlorhydrique dilué puis extrait à l'éther. La solution étherée décolorée au norit, donne après distillation un résidu, pesant 0,44 g. On le recristallise dans l'acétate d'éthyle ce qui donne 0,31 g de produit en deux jets (rendement global : 67 p. 100). Ce sont de petits cristaux incolores à fluorescence bleue intense dans l'éther. $F_{\text{inst}} = 217^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,57 ; H, 5,19. — Tr. : C, 86,46 ; H, 5,3.

Photooxyde du formyl-2 diphényl-9,10 anthracène, C₂₇H₁₈O₃. — Une solution de 0,30 g de formyl-2 diphényl-9,10 anthracène dans 300 cm³ de sulfure de carbone est exposée au soleil. Elle se décolore et perd complètement sa fluorescence en 3 à 4 heures. On concentre sous vide à basse température et lave les cristaux du photooxyde obtenu avec

un peu d'éther. On obtient ainsi 0,20 g de photooxyde bien blanc (57 p. 100 de la théorie).

Décomposition thermique. — 0,080 g de photooxyde est chauffé sous vide de la trompe à chute de mercure. La décomposition commence à 130°. On recueille 4,5 cm³ de gaz (mesurés à 15° et 766 mm de Hg) constitués par de l'oxygène presque pur, qui correspond à 93 p. 100 de l'oxygène photooxydique. Le résidu est du formyl-2 diphényl-9,10 anthracène légèrement altéré ($F_{\text{inst}} = 224^\circ$) dans lequel on ne peut mettre en évidence l'acide correspondant.

Acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 acrylique (VIII), $C_{29}H_{20}O_2$. — On fait bouillir à reflux, pendant 3,30 h, un mélange de 1 g de formyl-2 diphényl-9,10 anthracène avec 1 g d'acide malonique, 10 cm³ de pyridine anhydre et 40 gouttes de pipéridine anhydre. On reprend ensuite par un gros excès d'éther et laisse reposer à la glacière : il précipite un sel de pipéridine cristallisé, insoluble dans l'éther, qui pèse 1,60 g. À partir de ce sel, on obtient 1,01 g d'acide libre par les procédés usuels (90 p. 100 de la théorie). On recrystallise dans le benzène (solvatation : 0,72 mol.) ou plus avantageusement dans le toluène (solvatation : 0,37 mol.). Le rendement global en produit recrystallisé est, dans ce dernier cas, de 80 p. 100.

Le produit se présente en fines aiguilles jaunes, $F_{\text{inst}} = 278^\circ$. L'examen des différents jets de recrystallisation dans le toluène (aspect microscopique et point de fusion) n'a pas montré de différence permettant de conclure à la présence d'isomères *cis-trans*.

Autre méthode. — On chauffe au reflux pendant 3 heures : 0,50 g d'acide diphényl-9,10 anthracène-glyoxylique-2, 0,30 g d'acide malonique, 5 cm³ de pyridine et 20 gouttes de pipéridine anhydre. Le produit de la réaction est traité comme ci-dessus. Rendement en produit brut : 86 p. 100 de la théorie.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,97 ; H, 5,03. — Tr. : C, 86,96 ; H, 5,26.

Acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 propionique (IX), $C_{29}H_{22}O_2$. — On part de 1 g d'alliage de Raney qu'on traite selon la méthode de Delépine et Horeau⁽³⁹⁾, en supprimant le lavage terminal à l'acide acétique. Le catalyseur est recouvert de 5 cm³ d'alcool à 90° et le tout est placé 48 heures sous atmosphère d'hydrogène pur. À ce moment, on ajoute 0,91 g d'acide diphénylanthracène acrylique, 5 cm³ de soude normale, 40 cm³ d'alcool à 90° et 10 cm³ d'eau. On agite en atmosphère d'hydrogène. L'opération est terminée en 15 minutes et le volume total d'hydrogène absorbé (ramené à 0° et 760 mm Hg) est de 52 cm³ (Théo-

(39) M. DELÉPINE et A. HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 31.

rie = 50,8 cm³). L'allure de l'hydrogénation est très régulière, la fin de l'opération très nette. Après les traitements usuels d'isolement, le produit brut obtenu est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. On obtient ainsi, en deux jets, 0,78 g de produit pur (85 p. 100 de rendement), cristallisé en petites aiguilles incolores, présentant une fluorescence bleue intense en solution étherée. $F_{\text{inst}} = 205^{\circ}$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,55 ; H, 5,51. — *Tr.* : C, 86,39 ; H, 5,59.

Anhydride de l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 propionique, C₅₈H₄₂O₃. — Ce produit a été obtenu au cours d'une tentative de préparation du chlorure d'acide correspondant qui n'a pas pu être isolé : 0,50 g d'acide diphénylanthrylpropionique est mis en contact avec 2 g de chlorure de thionyle pur ⁽⁴⁰⁾ à la température ordinaire pendant 30 minutes. On chasse ensuite l'excès de chlorure de thionyle, par distillation sous vide, en chauffant le moins possible dans de l'eau tiède. On reprend par quelques gouttes de benzène et chasse sous vide, par deux fois. Le résidu, d'aspect résineux, est additionné d'éther anhydre : il se forme des aiguilles fines, incolores, qu'on peut recristalliser dans le toluène. $F_{\text{inst}} = 230^{\circ}$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 88,52 ; H, 5,38. — *Tr.* : C, 88,15 ; H, 5,37.

Comme confirmation, on a également préparé cet anhydride en chauffant au reflux, pendant 1 heure, 0,10 g d'acide diphénylanthrylpropionique avec 5 cm³ d'anhydride acétique et 5 cm³ de chlorure d'acétyle. On obtient le même produit, P. F. du mélange = 230°.

Cyclisation de l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 propionique, C₂₉H₂₀O. — Dans un tube à centrifuger, on met : 0,30 g de pentachlorure de phosphore et 6 cm³ de benzène déthioféné, puis 0,30 g d'acide diphénylanthrylpropionique. On broye le mélange avec un agitateur, puis on laisse en contact, à froid en agitant de temps à autre, pendant 15 minutes. On centrifuge, puis distille le liquide surnageant séparé à la température la plus basse possible, avec deux reprises par quelques gouttes de benzène pur. Au résidu brut de cette distillation, on ajoute 18 cm³ de monochlorobenzène sec et 0,15 g de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. On laisse en contact pendant 15 minutes en agitant de temps à autre, puis après traitement par la glace et ClH, extrait à l'éther. La solution organique séparée, traitée comme d'habitude, donne un résidu cristallisé pesant 0,21 g (7/4 p. 100 de la théorie). On recristallise dans le toluène. La cétone cyclique ainsi préparée se

⁽⁴⁰⁾ *Synthèses organiques*, vol. 2, 502 (note 1).

présente en petits cristaux, jaunes, massifs, sublimables à 200° - 210° sous vide de la trompe à mercure. $F_{\text{inst}} = 219^{\circ}$.

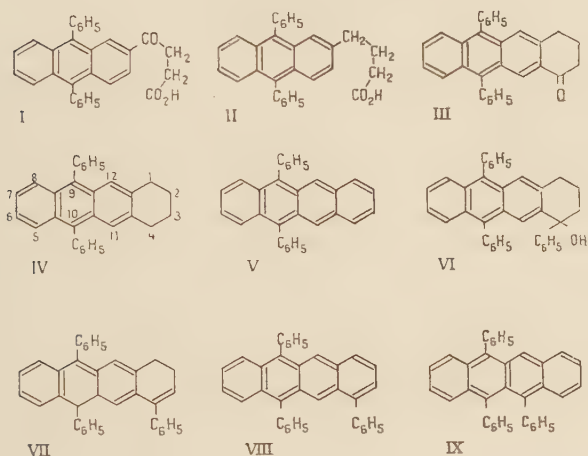
Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,6 ; H, 5,24. — Tr. : C, 90,8 ; H, 5,52.

DEUXIÈME PARTIE

LE TRIPHÉNYL-1,9,10 NAPHTACÈNE

Nous étudions dans cette deuxième partie, la suite des réactions qui, partant du mésodiphénylanthracène et de l'anhydride succinique, ont permis de passer du noyau anthracénique au noyau naphtacénique, et de préparer, en particulier, le triphényl-1,9,10 naphtacène. Le tableau ci-dessous résume les grandes lignes de ces opérations (la numérotation des sommets du naphtacène est indiquée dans la formule IV).

TABLEAU II



CHAPITRE PREMIER

**Acide (diphényl-9,10' anthroyl-2')-3
propionique et ses dérivés.**

La condensation, en présence de chlorure d'aluminium anhydre, de l'anhydride succinique et d'un hydrocarbure aromatique, aboutit à la formation d'un céto-acide 1-4. Cette réaction appliquée en 1882 par Burcker à la préparation de l'acide benzoylpropionique ⁽⁴¹⁾, a été utilisée par de nombreux auteurs pour la préparation de produits cycliques, en particulier à noyau phénanthrélique (Haworth).

La condensation de l'anthracène avec l'anhydride succinique en milieu nitrobenzénique semble avoir été étudiée, pour la première fois, dans un brevet allemand dont l'auteur F. Mayer, annonça l'isolement d'un céto acide fondant à 160°. Cette synthèse fut reprise, d'une part par Fieser et Peters en 1932 ⁽⁸⁾ puis Cook et Robinson en 1938 ⁽⁹⁾. Ces derniers qui conduisent la réaction à froid pendant 72 heures, obtiennent par séparation à l'aide d'un sel alcalin peu soluble, un céto-acide F=220° identifié comme acide anthroyl-2 propionique, l'acide du brevet allemand devant être un mélange d'isomères (voir aussi p. 480).

Nous nous sommes proposé d'appliquer ce mode de synthèse au mésodiphénylanthracène. Quelques essais préliminaires en milieu nitrobenzénique n'ayant pas donné de bons résultats, nous avons à nouveau utilisé le monochlorobenzène comme solvant.

Le monochlorobenzène peut réagir avec l'anhydride succinique en présence de Cl_3Al , mais les conditions que nous avons employées ne sont pas favorables à cette réaction ⁽⁴²⁾ et, d'autre part, la réaction concurrente avec le diphényl-9-10 anthracène doit être prédominante. Nous avons opéré à froid, dans un récipient rempli au 1/3 de billes de verre, placé sur une secoueuse électrique, pour obtenir un meilleur contact des éléments réactionnels.

Une fois obtenu l'acide diphényl-9,10 anthroylpropionique (I) (tableau II), il restait à déterminer en quel endroit exact du noyau diphénylanthracène se trouvait fixée la chaîne latérale. A cette fin, nous avons pratiqué une oxydation acétochromique, dans l'espoir de brûler la chaîne latérale et d'obtenir un corps de référence, qui, si cette chaîne était accrochée en position -2, aurait été l'acide diphényl-9,10 anthracène carboxylique-2 de Velluz ⁽²⁶⁾. Plusieurs essais furent mis en

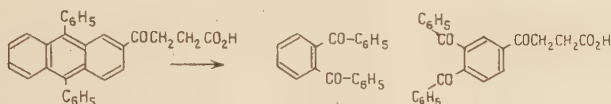
⁽⁴¹⁾ E. BURCKER, *Ann. Chim. Phys.*, 1882, **26**, 435.

⁽⁴²⁾ *Organic Reactions*, vol. **5**, p. 263.

œuvre, en variant les conditions expérimentales et en s'inspirant des expériences de Dufraisse et Le Bras ⁽³⁾ à propos de l'oxydation acétochromique du mésodiphénylanthracène.

Ces essais n'ont pas donné les résultats attendus. Si on opère à froid et en milieu acétique additionné d'eau, on ne peut isoler de fraction acide cristallisable. Au contraire, si on opère au bain-marie bouillant on peut extraire, du produit de la réaction, deux fractions séparables.

On isole d'abord un produit neutre, qui n'est autre que de l'ortho-dibenzoylbenzène, déjà signalé par différents auteurs au cours d'expériences de coupures du noyau mésodiphénylanthracénique ⁽⁴³⁾. On obtient en même temps une fraction acide, non fluorescente, qui n'est pas un diquinol. Ce produit acide pourrait provenir d'une coupure oxydante, analogue à celle qui donne l'orthodibenzoylbenzène, mais intéressant l'autre moitié de la molécule :



Les contrôles analytiques effectués cadrent avec cette hypothèse, en précisant que la chaîne latérale céto-acide n'a pas été détruite : l'oxydation acétochromique coupe le noyau et respecte la chaîne latérale. Le corps acide obtenu est un succinyldibenzoylbenzène.

Fieser et Peters ⁽⁸⁾. Cook et Robinson ⁽⁹⁾ ont obtenu des résultats analogues au cours de l'étude de l'oxydation acétochromique de l'acide anthroïl-2 propionique, qui leur a fourni l'acide anthraquinonyl-2 propionique : ici encore, la chaîne latérale céto-acide résiste à l'oxydation, tandis que le noyau est attaqué en méso, pour donner un dérivé anthraquinonique stable, que seule l'oxydation permanganique en milieu alcalin pourra transformer en acide anthraquinone carboxylique. Ces faits sont en accord avec la réaction classique d'oxydation chromique de l'anthracène, aboutissant à l'anthraquinone, qui montre bien la sensibilité en méso du noyau anthracène.

Quel que soit l'intérêt de ces résultats, ils ne fournissent pas la solution au problème posé, concernant la position de la chaîne latérale céto-acide dans le noyau diphénylanthracène.

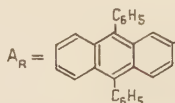
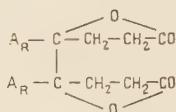
Laissant provisoirement de côté cette question, nous avons poursuivi en préparant, à partir de l'acide diphenyl-9,10 anthroïlpropionique, d'abord l'acide saturé correspondant (ac. diphénylanthrylbutyrique) (II) (tableau II), puis, par cyclisation de ce dernier, la cétone cyclique (III) capable, par désoxydation et déshydrogénation, de conduire à un hydrocarbure aromatique à quatre cycles. Si cet hydrocarbure se révélait de

⁽⁴³⁾ H. SIMONIS et P. REMMERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1915, **48**, 208.

nature naphtacénique, le problème de la constitution exacte de la cétone cyclique et de ses précurseurs se trouverait résolu.

L'hydrogénation de la fonction cétonique de l'acide diphenylanthroyl-propionique conduit à des produits différents selon les méthodes employées. L'emploi de l'hydrogène gazeux en présence de nickel de Raney, en milieu légèrement alcalin comme le conseillent Delépine et Horeau (³⁹), transforme la fonction cétone en fonction alcool secondaire. En prenant certaines précautions, nous avons pu isoler, à la fois, l'acide alcool 1-4 et la lactone correspondante, le passage de l'un à l'autre étant d'ailleurs très facile, comme c'est la règle pour les acides alcools 1-4.

Pour transformer le groupement CO en groupe CH₂ et obtenir l'acide diphenyl-9,10 anthrylbutyrique (II), nous avons essayé la méthode de Clemmensen, ou plutôt sa variante moins brutale dite de Clemmensen-Martin (⁴⁴). Les résultats furent assez irréguliers et décevants. Le rendement se montrant généralement médiocre. D'autre part, à côté de produits résineux, il se formait, par doublement, une fraction neutre cristallisable, très probablement constituée par un glycol α -bitertiaire lactonisé (dosage carbone hydrogène et cryoscopie).



Un phénomène analogue a été signalé par Huang-Minlon (²⁷) au cours de l'hydrogénation Clemmensen de l'acide *p*-phénoxybenzoyl-propionique.

Ce résultat montre que la réaction de Clemmensen ne passe pas nécessairement de façon directe du groupe $=\text{CO}$ au groupe $-\text{CH}_2-$ comme on a tendance à l'écrire habituellement. Il s'est formé ici, par hydrogénation incomplète et duplication, un dérivé pinacolique fixé sous forme de dilactone.

Dans l'espoir d'améliorer la préparation de l'acide diphenylanthrylbutyrique, nous avons mis en œuvre la méthode de Huang-Minlon (²⁷) qui nous a donné de bons résultats.

Pour la cyclisation de l'acide diphenylanthrylbutyrique ainsi obtenu, nous avons utilisé une méthode, déjà signalée, qui consiste à préparer le chlorure d'acide correspondant, puis à provoquer une condensation intramoléculaire de Friedel et Crafts. Nous avons ainsi obtenu une cétone cyclique dont la configuration exacte restait à déterminer.

Le chlorure d'acide intermédiaire n'a pas été isolé, mais accessoire-

(⁴⁴) E. I. MARTIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **58**, 1438.

ment, nous avons fait réagir le produit brut le contenant sur de l'aniline, ce qui nous a permis d'obtenir l'anilide correspondant à l'acide diphényl-9,10 anthrylbutyrique.

CHAPITRE II

Étude des propriétés et de la constitution de la cétone cyclique précédente.

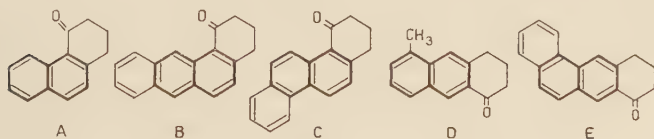
Dans ce qui précède, rien ne permet de connaître la position de la chaîne latérale butyrique sur le noyau diphényl-9,10 anthracène, pas plus que le sens de la cyclisation de cet acide diphényl-9,10 anthrylbutyrique.

Nous avons groupé dans le tableau III cinq exemples de cyclisation relatifs à des acides butyriques substitués par un noyau naphthalénique, anthracénique ou phénanthrénique. L'examen de ce tableau où, dans chaque formule, nous avons pour plus de clarté figuré en traits gras, un noyau naphthalénique partiel, va nous aider à préciser la position de notre problème.

En effet, on constate, dans les exemples cités, que si le sommet 8 du noyau naphthalénique partiel est libre (cas A, B, C), la cyclisation est toujours angulaire. Il suffit, par contre, que ce sommet soit occupé par un méthyle (exemple D), ou engagé dans un noyau supplémentaire (exemple E), pour que la cyclisation devienne linéaire.

Ces exemples ne fournissent pas une règle générale, laquelle se trouverait en défaut, dans certains cas où le sens de la cyclisation dépend des conditions expérimentales (acide phénanthryl 2')-4 butyrique, par exemple), mais on peut penser qu'il y a quelques chances pour que la cyclisation de l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 butyrique soit linéaire, puisque cet acide montre des empêchements stériques, au moins aussi importants que ceux qu'on observe dans les formules D et E du tableau III.

TABLEAU III



Par contre, si l'acide en jeu était l'acide (diphényl-9',10' anthryl-1'-)-4 butyrique, la cyclisation ne pourrait être qu'angulaire.

Une première indication nous a été donnée par une expérience de pyrolyse de la cétone cyclique (III) (tableau II) sur poudre de zinc. Cette opération assez brutale, surtout quand on la pratique sous la forme primitive due à Gabriel et Leupold ⁽⁴⁵⁾, est une réaction très générale permettant de passer au naphtacène à partir de tous ses dérivés, de ses hydrures comme de ses oxydes. La méthode a été très perfectionnée par Ch. Dufraisse et R. Horclois ⁽⁴⁶⁾, et aussi par Ch. Marschalk ⁽⁴⁷⁾.

Ne cherchant qu'à avoir une indication, nous avons opéré d'une façon très simple (et aussi très brutale), qui nous a cependant donné, à partir de la cétone cyclique, une résine impure montrant au spectroscopie un spectre très nettement naphtacénique. Ce résultat, qui demandait à être confirmé, apportait cependant une forte présomption en faveur de la cyclisation linéaire d'un acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 butyrique.

La cétone cyclique fut alors soumise à l'hydrogénation selon la méthode de Huang-Minlon ⁽²⁷⁾ qui réduisit le groupement CO en groupe CH₂ avec formation d'un hydrocarbure possédant le noyau diphénylanthracène auquel se trouve adjoind un noyau hexagonal supplémentaire tétrahydrogéné. Le produit obtenu se montra identique au tétrahydro-1,2,3,4 diphényl-9,10 naphtacène (IV), préparé par Ch. Dufraisse et R. Horclois ⁽⁴⁶⁾, en réduisant l'hexahydro-1,2,3,4,9,10 dihydroxy-9,10 diphényl-9,10 naphtacène, lui-même obtenu par phénylation de la tétrahydro-1,2,3,4 naphtacènequinone-9,10.

Contrairement à ce qui arrive dans le procédé des auteurs précités, nous avons obtenu, sans difficulté, notre composé exempt de son produit de déshydrogénation, le diphényl-9,10 naphtacène. Cette différence doit provenir de la grande tendance de l'hexahydrodihydroxydiphénylnaphtacène à donner du diphényl-9,10 naphtacène par perte d'eau et d'hydrogène, comme le signalent Ch. Dufraisse et Horclois. Cette réaction secondaire se produit, probablement, en même temps que la réduction qui donne le tétrahydrodiphénylnaphtacène, d'où la formation d'un produit souillé, difficile à purifier autrement que par chromatographie.

Pour passer au diphényl-9,10 naphtacène, un premier essai a consisté à chauffer le tétrahydrodiphénylnaphtacène sur litharge à 300°, procédé utilisé dans ce cas particulier par Ch. Dufraisse et Horclois, corrélativement avec la réduction selon la méthode de Haller et Guyot ⁽²⁾ du dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 diphényl-9,10 naphtacène, qui est le meilleur procédé de préparation du diphényl-9,10 naphtacène. Notre expé-

⁽⁴⁵⁾ S. GABRIEL et E. LEUPOLD, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1898, **31**, 1279.

⁽⁴⁶⁾ Ch. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 1886.

⁽⁴⁷⁾ Ch. MARSHALK, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 1118.

rience donna un produit de purification laborieuse, une grande partie de la matière première étant inattaquée.

Nous avons alors essayé la déshydrogénation utilisant le charbon palladié comme catalyseur. Ce procédé a été employé par de nombreux auteurs, dans des conditions très variées : sans solvant à la température d'ébullition du produit ⁽⁴⁸⁾, par chauffage à sec avec réception des gaz dégagés ⁽⁴⁹⁾, avec un solvant à point d'ébullition élevé tel que le trichlorobenzène ⁽⁵⁰⁾ ou le naphtalène ⁽⁵¹⁾. L'emploi du naphtalène à l'ébullition nous a permis d'obtenir, en présence de charbon palladié, du diphényl-9,10 naphtacène (V) parfaitement caractéristique.

Cet ensemble d'expériences prouve que la cétone cyclique étudiée est la diphényl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacénone-1, et que ses précurseurs sont l'acide (diphényl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique et l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 butyrique.

CHAPITRE III

Passage au triphényl-1,9,10 naphtacène.

Nous avons d'abord essayé la phénylation de la cétone cyclique en utilisant le bromure de phénylmagnésium qui se montra insuffisamment réactif, puis nous avons employé le phényllithium qui donna de bons résultats, à condition d'opérer sous atmosphère d'azote avec un réactif préalablement titré. Le corps ainsi obtenu est un alcool tertiaire, l'hydroxy 1 tétrahydro-1,2,3,4 triphényl-1,9,10 naphtacène (VI) (tableau II), qui présente une certaine fragilité. Déjà, il se décompose partiellement par simple chauffage à sec. Traité par l'acide acétique à l'ébullition, il se transforme totalement en un hydrocarbure, le dihydro-3,4 triphényl-1,9,10 naphtacène (VII).

Plusieurs exemples de déshydratation analogues ont été étudiés dans la série des alcoyl 1 tétralol 1 par Jacques ⁽⁵²⁾. L'auteur a remarqué que cette déshydratation se déroulait normalement par chauffage à 200° en l'absence de déshydratants, alors qu'au contraire, en présence d'acide formique ou de bisulfate de potassium, il se produisait une dismutation plus ou moins complète fournissant un mélange de dihydronaphta-

⁽⁴⁸⁾ R. P. LINSTEAD, A. F. MILLIDGE, S. I. S. THOMAS et A. L. WALPOLE, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1146.

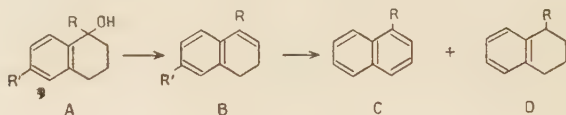
⁽⁴⁹⁾ M. M. JANOT, J. KEUFER et J. LE MEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 49, 233.

⁽⁵⁰⁾ Ch. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1120.

⁽⁵¹⁾ E. MOSETTIG et H. M. DUVAL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 367.

⁽⁵²⁾ J. JACQUES, *C. R. Ac. Sc.*, 1953, 237, 1252.

lène (B), de naphthalène (C) et de tétraline (D). Le phénomène de dismutation peut d'ailleurs s'observer séparément en chauffant un produit du type B à l'ébullition avec l'acide formique.



Dans notre cas, l'existence d'une complication de ce genre se traduirait par un phénomène très visible : la présence d'une impureté naphtacénique provoquerait l'apparition d'une fluorescence verte et d'un spectre d'absorption caractéristique. Le produit recristallisé que nous avons obtenu est jaune clair et présente en solution benzénique une fluorescence bleue. Son spectre est un spectre anthracénique ne présentant pas de bande dans le visible (voir p. 515). D'autre part, si on chauffe le triphényl-1,9,10 dihydro-3,4 naphtacène à l'ébullition pendant 1 heure dans l'acide formique pur, on ne remarque aucune modification, qui pourrait être l'indice d'une dismutation.

Nous avons cherché à étendre ces recherches à un composé éthylénique, correspondant à l'alcool secondaire qu'on obtient en réduisant la diphenyl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacénone-1 par l'hydrure de lithium et d'aluminium. Mais, si l'alcool secondaire a été facilement obtenu, les essais de déshydratation ne donnèrent pas de résultats utilisables.

Pour obtenir l'aromatisation complète de la molécule et préparer le triphényl-1,9,10 naphtacène, nous avons déshydrogéné en présence de charbon palladié le dihydro-3,4 triphényl-1,9,10 naphtacène. Le corps obtenu (VIII) (tableau II) rouge-orangé ⁽⁵³⁾, facilement photooxydable, est nettement distinct du triphényl-9,10,11 naphtacène (IX) préparé à partir du rubrène, par Ch. Dufraisse et M. Badoche ⁽⁵⁴⁾. Les points de fusion sont très différents et les spectres sont décalés très sensiblement. Nous reviendrons d'ailleurs, plus loin, sur la comparaison des spectres d'absorption dans la série des phénylnaphtacènes.

Partie expérimentale.

Acide (diphényl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique (I), C₃₀H₂₂O₃.
— Dans un ballon à fond rond rempli au 1/3 de billes de verre et portant un bouchon avec garde à chlorure de calcium anhydre, on

⁽⁵³⁾ R. G. DOURIS, *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **232**, 2233.

⁽⁵⁴⁾ CH. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ, *C. R. Ac. Sc.*, 1931, **193**, 242.

met 5 g de mésodiphénylanthracène, 1,80 g d'anhydride succinique (1 mol. + 20 p. 100) ⁽⁵⁵⁾ et 150 cm³ de monochlorobenzène sec. On plonge le ballon dans la glace 1/4 d'heure puis on ajoute, par petites portions et en agitant, 4,83 g de chlorure d'aluminium pulvérisé. On laisse dans la glace encore 1/2 heure en agitant assez souvent, puis on agite mécaniquement pendant 1,30 h à la température ordinaire. Au bout de ce temps, le liquide violet est traité par la glace et ClH ce qui fournit une émulsion jaune qu'on épuise à l'éther. La solution éthérée est alors lavée avec une solution de soude diluée, en léger excès par rapport à l'acide diphénylanthroylpropionique théoriquement produit par la condensation (0,12 g de NaOH pour 1 g de diphénylanthracène mis en jeu). Il passe dans la couche aqueuse un sel de sodium en grande partie insoluble. Il faut plusieurs heures pour obtenir une séparation convenable qui, cependant, reste assez laborieuse.

La suspension aqueuse est alors traitée par les voies habituelles, ce qui donne un résidu acide qui cristallise spontanément. Après lavage avec un peu d'éther, il pèse 4,70 g (74 p. 100 de théorie). On recristallise dans l'acétate d'éthyle (rendement de cristallisation : 90 p. 100 en deux jets).

Le produit se présente en très petits cristaux jaune très clair ne retenant pas de solvant. $F_{\text{inst}} = 217^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,69 ; H, 5,15. — Tr. : C, 83,5 ; H, 4,9.

(Diphényl-9',10' anthroyl-2')-3 propionate d'éthyle, $C_{32}H_{26}O_3$. — On obtient ce corps par estérification directe de 1 g de l'acide précédent dans 20 cm³ d'alcool absolu, à l'ébullition pendant 1 heure, avec affusion intermittente de gaz chlorhydrique sec. L'ester cristallise par refroidissement en aiguilles cotonneuses jaune verdâtre (90 p. 100 de la théorie). On recristallise dans l'acétate d'éthyle (premier jet 75 p. 100). $F_{\text{inst}} = 148^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,83 ; H, 5,71. — Tr. : C, 83,5 ; H, 5,6.

Oxydation chromique de l'acide (diphényl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique. — On chauffe 1/4 d'heure au bain marie bouillant : 0,50 g du céto-acide, 50 cm³ d'acide acétique, 2,50 g d'anhydride chromique et 5 cm³ d'eau. On reprend par l'eau puis extrait soigneusement à l'éther. On épuise ensuite la solution éthérée par la soude diluée, ce qui permet de séparer, par les méthodes usuelles, une fraction neutre pesant 0,06 g et une fraction acide (libérée) pesant 0,32 g.

¹⁰ La fraction neutre, incolore, non fluorescente, est recristallisée

(⁵⁵) *Synthèses organiques*, vol. 2, p. 162.

dans l'acide acétique. Ce corps, $F_{\text{inst}} = 145^\circ$, se colore en violet par léger chauffage dans l'acide sulfurique (caractères de l'orthodibenzoylbenzène). Le mélange avec un échantillon authentique fond sans abaissement ⁽³⁾.

2° La fraction acide, recristallisée dans le toluène ou l'acétate d'éthyle, se présente en cristaux incolores, non fluorescents, non transformables par action de l'iodure de potassium et de l'hypophosphite. $F_{\text{inst}} = 167^\circ$.

Contrôles analytiques. — Constitution supposée : $\text{C}_{24}\text{O}_5\text{H}_{18}$.

Succinyl-1 dibenzoyl-4,5 benzène :

1° Dosage acidimétrique sur 0,0768 g de produit en milieu hydroalcoolique. Tr. M : 382. — Calc. M : 386,38.

2° *Anal.* : Calc. p. 100 : C, 74,6 ; H, 4,69. — Tr. : C, 74,47 ; H, 4,84.

Hydrogénation de l'acide diphenyl-9,10 anthroyl-2 propionique en présence de nickel de Raney. — On agite, dans l'hydrogène pur, une solution de 0,50 g de céto-acide, 1,2 cm³ de soude normale, et 20 cm³ d'alcool à 90°, avec du nickel platiné ⁽³⁹⁾ provenant du traitement de 1 g d'alliage de Raney. L'absorption d'hydrogène se ralentit beaucoup au bout de 25 minutes sans cesser totalement. Finalement, le volume d'hydrogène disparu est un peu supérieur à la théorie (29 cm³ au lieu de 26 cm³ théorique), la solution a pris une fluorescence bleue.

On filtre le catalyseur, on étend d'eau glacée et acidifie franchement par l'acide acétique en présence de glace. On épuise à l'éther. Le traitement de cet extractum, par une solution de carbonate de sodium, permet de séparer :

1° une fraction neutre pesant 0,03 g ;

2° une fraction acide (libérée par l'acide acétique en présence de glace) pesant 0,42 g.

La fraction neutre, recristallisable dans l'acétate d'éthyle se présente en petits cristaux losangiques, retenant 0,37 mol. de solvant. $F_{\text{inst}} = 175^\circ$ (après désolvatation à 140° sous vide).

La fraction acide se présente en petites aiguilles, recristallisables dans le mélange benzène-éther de pétrole. $F_{\text{inst}} = 193^\circ$. Le mélange des deux fractions fond à 165° environ. On transforme facilement la fraction acide en fraction neutre lactonique par fusion ou par ébullition en milieu acétique en présence d'une trace de ClH .

Anal. : 1° (Diphényl-9',10' anthryl-2')-butanolide-1,4 :

Calc. p. 100 : C, 86,92 ; H, 5,35. — Tr. : C, 86,72 ; H, 5,44 ($\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2$).

2° Acide (diphényl-9,10' anthryl-2')-4 ol-4 butanoïque :

Calc. p. 100 : C, 83,30 ; H, 5,59. — Tr. : C, 83,59 ; H, 5,74 ($\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_3$).

Acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 butyrique (II), $C_{30}H_{24}O_2$. — 1° *Application de la méthode de Clemmensen-Martin.* — Dans une fiole conique de 250 cm³ à réfrigérant reflux, on fait bouillir un mélange de 0,50 g d'acide diphénylanthrylpropionique, 20 cm³ d'acide acétique, 5 cm³ de toluène et 6 g de zinc amalgamé⁽⁵⁶⁾. Dans le liquide bouillant, on ajoute 20 cm³ de ClH pur en 4 ou 5 portions réparties sur 12 heures. Enfin, on reprend par l'eau et épuise à l'éther. De la solution étherée, on sépare une fraction neutre et une fraction acide par traitement à la soude diluée; la fraction acide donne 0,40 g d'acide brut qu'on recristallise dans un mélange de benzène et éther de pétrole (premier jet : 0,26 g, $F_{inst} = 155^\circ$). P. M. par acidimétrie (prise d'essai : 0,027 g) : 423 g (théorie : 416,49). Rendement : 53 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,5; H, 5,80. — Tr. : C, 86,54; H, 5,87.

La fraction neutre (voir p. 498) est recristallisée dans le toluène (solvation 1,35 mol.). F_{inst} après désolvatation : 348°.

Cryoscopie dans le camphre. — Prise d'essai 0,00437 g. Camphre : 0,05609. Abaissement : 3°75.

Calc. pour $C_{60}H_{42}O_4$: 826,93; tr. : 831.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,14; H, 5,11. — Tr. : C, 86,82; H, 4,99.

2° *Application de la méthode de Huang-Minlon.* — On chauffe 1/2 heure à reflux à 100°-110° un mélange de 1 g d'acide diphénylanthrylpropionique, 6 cm³ de diéthylèneglycol, 0,5 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 90 p. 100 et 0,40 g de potasse solide. On élève ensuite la température à 210°-220° pendant 2 heures, et continue en opérant comme il a été dit précédemment (voir p. 492) ce qui conduit à 0,85 g de produit qu'on recristallise dans l'acétate d'éthyle (rendement global : 80 p. 100). Le produit est identique à celui obtenu par la méthode de Clemmensen (épreuve du mélange).

Diphényl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacénone-1 (II), $C_{30}H_{22}O$. — On opère comme il a été dit pour la cyclisation de l'acide diphénylanthrylpropionique (voir p. 494), en employant ici 1 g d'acide diphénylanthrylbutyrique, 15 cm³ de benzène déthiophéné et 0,60 g de pentachlorure de phosphore.

Le résidu brut de cette partie de l'opération est repris par 25 cm³ de chlorobenzène sec et 0,50 g de chlorure d'aluminium dans un ballon rempli au 1/5 avec des billes de verre et fermé par un bouchon avec une garde à chlorure de calcium sec. On laisse dans la glace pendant 20 minutes, en agitant de temps à autre, puis on porte sur une

(56) *Synthèses organiques*, vol. 2, p. 89.

secoueuse électrique pendant 15 minutes à la température ordinaire. Le liquide violet est ensuite versé sur la glace chlorhydrique. On ajoute de l'éther. On obtient ainsi une couche organique jaune, fluorescente et dans la couche aqueuse un précipité jaune qu'on recueille soigneusement (poids 0,53 g). De la couche éthérée, on retire encore 0,25 g de cétone, ce qui fait en tout : 0,78 g (rendement brut de 82 p. 100).

La diphényltétrahydronaphtacénone se présente en petits cristaux jaunes très peu solubles dans l'éther, recristallisables dans le chlorobenzène, sublimables à 280°-300° sous vide poussé. $F_{\text{inst}} = 341^{\circ}$.

Si l'on chauffe au rouge, dans un tube en verre relié au vide, la cétone précédente mélangée avec un gros excès de poudre de zinc, il y a formation d'une résine rouge qui, reprise par l'éther, donne une solution orangée à fluorescence verte. Au spectroscope, on observe deux bandes d'absorption très visibles vers 4890 et 4580 Å. La solution éthérée de diphényl-9,10 naphtacène présente des bandes vers 4850-4550 Å.

Anal. (sur échantillon sublimé) : Calc. p. 100 : C, 90,41 ; H, 5,56. — Tr. : C, 90,41 ; H, 5,66.

Anilide de l'acide diphényl-9,10 anthryl-2 butyrique, $C_{36}H_{20}ON$. — Partant de 0,30 g d'acide diphénylanthrylbutyrique et de 0,20 g de pentachlorure de phosphore, on prépare sans l'isoler, comme il a été dit ci-dessus, le chlorure d'acide.

On reprend par 7 cm³ d'éther anhydre et on ajoute une solution de 0,13 g d'aniline dans 5 cm³ d'éther anhydre.

L'anilide précipite, on centrifuge, puis lave le précipité successivement avec de l'eau acidulée par ClH, avec de l'eau pure, et sèche. On obtient ainsi 0,28 g de produit brut (rendement : 80 p. 100). On recristallise dans le benzène ou mieux dans l'acétate d'éthyle (aiguilles en oursin). $F_{\text{inst}} = 201^{\circ}$. La solution a une fluorescence violette intense.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,95 ; H, 5,94 ; N, 2,85. — Tr. : C, 88,08 ; H, 5,72 ; N, 3,0.

Hydroxy-4 tétrahydro-1,2,3,4 diphényl-9,10 naphtacène, $C_{30}H_{24}O$. — Dans une fiole à agitateur, on met 50 cm³ d'éther anhydre et 0,100 g d'hydruure de lithium et aluminium. On ajoute ensuite, par portions, 0,20 g de diphényl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacénone-1. Après quelques minutes d'agitation, on opère selon le procédé habituel (voir p. 492) ce qui conduit à 0,17 g de résidu qu'on recristallise dans le toluène (premier jet = 0,12 g et deuxième jet = 0,035 g, soit un rendement global de 77 p. 100). Produit jaune chamois très clair à fluorescence bleue en solution éthérée. $F_{\text{inst}} = 287^{\circ}$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 89,96 ; H, 6,04. — Tr. : C, 89,86 ; H, 5,86.

Tétrahydro-1,2,3,4 diphényl-9,10 naphtacène (IV). — On chauffe au bain d'huile à 100°-110° un mélange de 0,40 g de tétrahydro-1,2,3,4 diphényl-9,10 naphtacénone-1 avec 25 cm³ de diéthylèneglycol, 0,40 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 90 p. 100, 0,40 g de potasse et 4 cm³ de benzène, pendant 3/4 d'heure sous réfrigérant reflux. On enlève ensuite le réfrigérant, puis chauffe au bain d'huile à 220°-230° pendant 1,30 h. Au bout de ce temps, on reprend par l'eau chlorhydrique et extrait au benzène.

De la solution benzénique décolorée au norit on retire 0,18 g de produit de premier jet ($F_{\text{inst}} = 298^\circ$). Avec les récupérations, le rendement est de 75 p. 100.

Le corps ainsi préparé, jaune très clair, s'illumine en jaune en lumière U.-V. et donne des solutions éthérées à fluorescence bleue. Le mélange avec un produit authentique (⁴⁶) fond à 298°.

Diphényl-9,10 naphtacène (V). — On chauffe au bain d'huile, à 240°, 0,10 g de tétrahydrodiphénylnaphtacène précédent avec 0,50 g de charbon palladié à 30 p. 100 (⁵⁷) et 1,25 g de naphtalène, pendant 8 heures, dans un ballon porteur d'un réfrigérant à vapeur d'eau bouillante. On épuise ensuite la masse par le benzène. De la solution obtenue, traitée à la vapeur d'eau pour éliminer le naphtalène, on retire 0,093 g de produit qu'on recristallise dans le benzène puis l'acide acétique. $F_{\text{inst}} = 204^\circ$ après séchage à 170° sous vide. En solution benzénique, ce corps montre des maximums d'absorption à 4 930, 4 610, 4 335, 4 180 et 2830 Å semblables à ceux d'un produit authentique (⁴⁶).

Hydroxy-1 tétrahydro-1,2,3,4 triphényl-1,9,10 naphtacène (VI), C₃₆H₂₈O. — Dans un dispositif expérimental convenable permettant d'opérer en atmosphère d'azote pur et sec, on introduit 1 g de tétrahydrodiphénylnaphtacénone précédente et 48 cm³ de benzène anhydre, ce qui donne une solution presque complète. On ajoute ensuite peu à peu, avec agitation mécanique, une quantité de phényllithium titré par iodométrie correspondant à deux fois la théorie. L'opération débute dans la glace puis se poursuit pendant 30 minutes à la température ordinaire. La solution devient complète. On décompose alors le complexe lithien par la glace et ClH, extrait par l'éther et distille. Le résidu est traité par un courant de vapeur d'eau pour éliminer le diphényle. On aboutit finalement à 1,02 g de produit cristallisé (rendement brut : 85 p. 100). On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole

(⁵⁷) W. BAKER, J. F. W. MACOMIE et M. J. W. NORMAN, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1116.

léger, ce qui donne des cristaux massifs de couleur jaune-vert, qu'on sèche à 100° sous vide. $F_{\text{inst}} = 201^{\circ}$.

Cet alcool se déshydrate très complètement par chauffage. Ainsi, après passage à 200° sous vide, il donne par cristallisation dans le mélange benzène-éther de pétrole un produit $F = 215^{\circ}$, identique à la substance obtenue par chauffage dans l'acide acétique à l'ébullition (voir ci-dessous).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,72 ; H, 5,92. — Tr. : C, 90,20 ; H, 6,26.

Dihydro-3,4 triphényl-1,9,10 naphtacène (VII), $C_{36}H_{26}$. — On chauffe à reflux dans 12 cm³ d'acide acétique, 0,50 g du carbinol précédent. Le produit se dissout, puis des cristaux apparaissent dans le liquide en ébullition. On arrête au bout de 15 minutes et recueille 0,42 g de produit (rendement : 88 p. 100). On recristallise dans l'acétate d'éthyle, ce qui donne un produit en cristaux jaune clair, $F_{\text{inst}} = 216^{\circ}$, sublimables sous vide poussé, à 230° . Le mélange, avec le carbinol de départ, fond à 175° .

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,30 ; H, 5,71. — Tr. : C, 94,34 ; H, 5,87.

Triphényl-1,9,10 naphtacène (VIII), $C_{36}H_{24}$. — On opère comme il a été indiqué précédemment (p. 507), en chauffant pendant 4 heures un mélange de 0,20 g de triphényl-1,9,10 dihydro-3,4 naphtacène avec 0,40 g de charbon palladié à 30 p. 100⁽⁵⁷⁾ et 2 g de naphtalène. Le résidu de cette opération, après les traitements déjà décrits, est lavé à l'éther, recristallisé dans le benzène (qui solvate), puis dans l'acide acétique. Après séchage à 170° - 180° , sous vide, les cristaux pèsent 0,133 g. Les résidus de cristallisation pèsent 0,053 g.

Ainsi obtenu, le produit se présente en petits cristaux rouge-orangé, à fluorescence verte en solution benzénique, peu soluble dans l'acide acétique, $F_{\text{inst}} = 219^{\circ}$. Mélangé avec le triphényl dihydronaphtacène de départ, il fond à 195° . Le mélange avec le triphényl-9,10,11 naphtacène de Ch. Dufraisse et M. Badoche⁽⁵⁴⁾ fond à 184° (abaissement 35°).

En solution benzénique, on observe un spectre d'absorption présentant des maxima à 5 005, 4 680, 4 390, 4 140 et 2 840 Å. Le rendement en produit cristallisé est de 66 p. 100. Utilisant les longueurs d'onde 5 005 et 4 680 Å, on peut doser le triphényl-1,9,10 naphtacène restant dans les résidus de cristallisation (13 mg), ce qui porte le rendement total de la transformation à 73 p. 100.

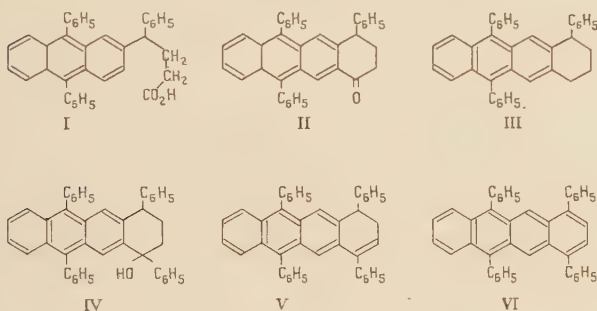
Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,7 ; H, 5,3. — Tr. : C, 94,6 ; H, 5,55.

TROISIÈME PARTIE

LE TÉTRAPHÉNYL-1,4,9,10 NAPHTACÈNE

Dans cette troisième partie nous étudierons l'ensemble des réactions qui, partant de l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique dont la préparation s'est montrée délicate, nous ont permis de préparer le tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène isomère du rubrène. Voici les principaux intermédiaires de cette préparation :

TABLEAU IV

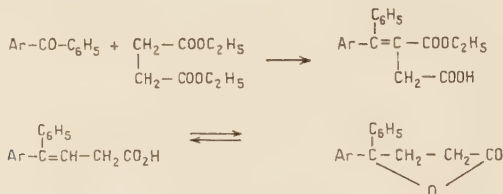


CHAPITRE PREMIER

L'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique.

La préparation de ce composé qui était la base de toute la série de synthèses dont on vient de donner le tableau général, pouvait être envisagée de deux façons. On pouvait partir d'un dérivé du mésodiphénylanthracène possédant en position -2 une chaîne latérale convenablement phénylée et capable de servir de point de départ à la construction d'une chaîne butyrique ; ou bien, au contraire, partir d'un dérivé du mésodiphénylanthracène présentant en position -2 une chaîne latérale non phénylée, à quatre carbones et capable, après phénylation, de se transformer facilement en chaîne butyrique. Les deux voies ont donné des résultats inégalement utilisables.

1° Matière première à chaîne latérale phénylée. — Nous avons utilisé le benzoyl-2 diphényl-9,10 anthracène qui fut préparé par de Bruyn ⁽⁵⁵⁾ en condensant le chlorure de benzoyle et le mesodiphénylanthracène en présence de chlorure d'aluminium. Ce corps peut réagir par sa fonction cétone avec le succinate d'éthyle en présence de tertibutylate de potassium, selon une réaction générale dont la découverte est due à Stobbe ⁽⁵⁸⁾ et qui a fait l'objet d'exposés récents ⁽⁵⁹⁾. Cette réaction conduit à un mélange de deux acides arylitaconiques isomères stéréochimiques sous forme de semi-esters. La décarboxylation de ces diacides est possible, mais elle aboutit à la formation d'un mélange de l'acide éthylénique attendu et de la lactone correspondante en équilibre.



Dans notre cas particulier, nous avons pu isoler un semi-ester cristallisé, les deux acides (diphényl-9',10' anthryl-2') (phényl)itaconique isomères et étudier la décarboxylation qui nous a permis d'isoler, avec un rendement assez médiocre, la diphényl-9',10' anthryl 2')-4 phényl-4 butyrolactone-1.4 (et l'acide éthylénique isomère). Comme la chose est exposée dans la partie expérimentale, des phénomènes de solvation énergiques, associés à la transformation facile des diacides itaconiques en anhydrides, ont rendu difficiles les contrôles analytiques.

D'autre part, l'hydrogénation de la double liaison des acides arylitaconiques que nous avons préparés aurait permis d'obtenir par cyclisation des anhydrides saturés correspondants, des acides tétralone carboxyliques dont la décarboxylation pouvait être envisagée et qui auraient pu fournir une étape intéressante pour notre recherche. Cette hydrogénation n'a pas pu être obtenue, peut-être à cause de l'accumulation des groupements encombrants autour de la double liaison. En effet, Horeau et Jacques ⁽⁶⁰⁾, qui ont employé avec succès le nickel de Raney au cours de l'hydrogénation des acides γ -méthyl γ -(*p*-méthoxyphényl)itaconiques, signalent que Stobbe ⁽⁶¹⁾ avait assez péniblement hydrogéné par l'amalgame de sodium l'acide γ -méthyl γ -phénylitaconique, mais que, par contre, Haworth et Sheldrick ⁽⁶²⁾ avaient rencontré de

⁽⁵⁵⁾ H. STOBBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1893, **26**, 2312.

⁽⁵⁹⁾ a) W. S. JOHNSON et G. H. DAUB, *Organic Reactions*, 1951, **6**, 2 ; b) D. BILLET, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **46**, D. 297.

⁽⁶⁰⁾ A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **47**, 515.

⁽⁶¹⁾ H. STOBBE, *Liebigs Ann.*, 1899, **308**, 127.

⁽⁶²⁾ R. D. HAWORTH et G. SHELDRICK, *J. Chem. Soc.*, 1935, 636.

grandes difficultés pour hydrogéner l'acide γ -bis(diméthoxy-3,4 phényl)-itaconique. On ne peut pas plus envisager la cyclisation directe des anhydrides arylitaconiques qui, en principe, doit fournir un cycle pentagonal.

On voit donc que cet ensemble est très complexe. D'autre part, le rendement des réactions que nous avons faites n'a pas été encourageant, eu égard aux difficultés de la méthode.

2° Matière première diphénylanthracénique possédant une chaîne latérale non phénylée, à quatre carbones. — Le point de départ est l'acide (diphényl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique, dont la fonction cétonique, au point d'attache sur le noyau anthracénique, fournit une possibilité réactive utilisable.

Eijkman ⁽⁶³⁾ a montré que certaines butyrolactones peuvent à la température ordinaire et en présence de chlorure d'aluminium, fixer 1 mol. de benzène avec ouverture du cycle lactonique et phénylation en position 4 (méthode appliquée à la γ -méthylbutyrolactone et à la γ -phénylbutyrolactone). Les essais d'application de la méthode d'Eijkman à la (diphényl-9',10' anthroyl-2')-4 butyrolactone-1,4 (p. 504) ne donnèrent pas de résultat.

Nous sommes donc revenus à l'idée d'utiliser directement l'acide (diphényl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique, que nous avons employé sous forme d'ester éthylique. En effet, Grignard ⁽⁶⁴⁾ a montré que les organomagnésiens mixtes réagissaient régulièrement sur les esters cétoniques autres que β . En outre, le groupement cétonique étant plus réactif que le groupe ester, si l'on apporte le réactif magnésien très progressivement et en quantité calculée, c'est le groupement cétonique qui réagit le premier. Le produit obtenu, selon le cas, est, soit un ester d'acide alcool, soit la lactone correspondante, comme cela se produit en particulier dans le cas du lévulate d'éthyle. Dans le cas de l'acide lévulique libre, il se forme d'abord, par action des organo-magnésiens mixtes, le lévulate bromo-magnésien, puis, par action d'une deuxième molécule réagissant sur la fonction cétone et hydrolyse, il se forme la lactone de l'acide alcool tertiaire ⁽⁶⁵⁾. Dans le cas de l'ester éthylique, il faut admettre un mécanisme analogue, avec, à un certain moment, libération de la fonction acide.

La réaction du bromure de phénylmagnésium sur l'ester éthylique de l'acide (diphényl-9',10' anthroyl-2')-3 propionique donne de bons résultats, mais doit être conduite avec beaucoup de soin. L'emploi du

⁽⁶³⁾ J. F. EIJKMANN, *Zentr. Blatt.*, 1904 [1], 1416.

⁽⁶⁴⁾ V. GRIGNARD, *C. R. Ac. Sc.*, 1902, **135**, 627.

⁽⁶⁵⁾ P. K. PORTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 1086.

phényllithium a été essayé sans apporter d'amélioration. Le produit de la réaction est la (diphényl-9'10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrolactone-1,4, identique à la lactone que nous avons obtenue par décarboxylation des acides arylitaconiques dont il a été question plus haut. Cette circonstance a d'ailleurs beaucoup facilité l'étude de la réaction de phénylation du céto-ester.

Pour passer de la butyrolactone précédente à l'acide saturé correspondant (I) (tableau IV) il fallait opérer par hydrogénation. Différents auteurs ont utilisé comme moyens, soit l'iode et le phosphore, soit l'hydrogénation catalytique sous pression, soit la réaction de Clemmensen, en particulier Byron Riegel et J. G. Burr dans le cas de la phénanthrylméthylbutyrolactone⁽⁶⁶⁾. Après avoir essayé les trois méthodes, nous avons adopté la réaction de Clemmensen-Martin qui a donné de bien meilleurs résultats que les deux autres.

Cependant, la mise au point de cette réaction, qui opère avec deux phases liquides non miscibles, se montra assez délicate. Les résultats étaient, en effet, fort irréguliers, d'une expérience à l'autre, alors que toutes les conditions expérimentales semblaient identiques. La forme même du récipient utilisé ne paraissait pas indifférente : une fiole conique convenait bien mieux qu'un ballon. Ceci nous a fait penser qu'il y avait intérêt à favoriser le contact du zinc amalgamé, sur lequel naît l'hydrogène actif, avec la couche toluénique, ou plus exactement, avec la surface de séparation des deux couches, car le produit à hydrogéner, très peu soluble dans l'eau, reste presque entièrement dans la couche toluénique. C'est pourquoi nous avons déposé, dans le fond de la fiole conique, une couche épaisse de billes de verre amenant, à la hauteur convenable, le zinc amalgamé qui, convenablement préparé⁽⁶⁶⁾, se présente en magma spongieux, restant au-dessus de la couche de billes de verre. Dans ces conditions, la réaction devient régulièrement reproductible.

Certains essais effectués en milieu fortement acétique ont donné, à côté de l'acide attendu (I), une petite quantité de l'acide correspondant à chaîne latérale éthylénique. Ce corps provient probablement de la tautomérisation⁽⁶⁷⁾ de l'arylbutyrolactone de départ, sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique concentré (voir p. 510 et p. 534). Dans la réaction de Clemmensen qui nous occupe, conduite en milieu acéto-chlorhydrique, il est possible qu'une petite partie de l'arylbutyrolactone échappe à l'hydrogénation et se transforme par tautomérisation en acide éthylénique, peut-être moins rapidement hydrogénable dans les conditions de l'expérience.

(66) Byron RIEGEL et J. G. BURR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1070.

(67) W. S. JOHNSON, J. W. PETERSEN et W. P. SCHNEIDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 74.

CHAPITRE II

Le tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène.

Pour réaliser la cyclisation de l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique, première étape de la préparation du tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène, il n'a pas été possible de transposer simplement la technique utilisée précédemment à propos de l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 butyrique. Il a fallu opérer dans des conditions aussi douces que possible : pour la formation du chlorure d'acide, nous utilisons le chlorure de thionyle en présence de pyridine ⁽⁶⁸⁾ et pour la cyclisation proprement dite, nous employons du nitrobenzène qui ralentit l'activité du chlorure d'aluminium.

Ici encore, il convient de se demander si la cyclisation a été linéaire ou angulaire. Mais en outre, il faut retenir une possibilité supplémentaire : la cyclisation de la chaîne latérale butyrique sur le groupement phényle, ce qui aboutirait à l'association d'un groupement anthracène avec un groupement naphtalène. Cette réaction est cependant peu vraisemblable car l'expérience montre en général que l'acylation intramoléculaire se produit plutôt sur les noyaux polycycliques que sur les noyaux benzéniques. L'indétermination a été levée en transformant le produit de cyclisation en triphényl-1,9,10 naphtacène déjà connu.

Nous avons d'abord pensé utiliser comme intermédiaire l'alcool secondaire obtenu par action de AlLiH_4 sur la cétone cyclique (II), dont le chauffage sur charbon palladié donne une substance présentant un spectre nettement naphtacénique.

La réaction précédente comporte probablement une déshydrogénation accompagnée ou non de déshydratation. Il a donc paru préférable de répéter cette expérience, sur un hydrocarbure, pour ne mettre en jeu qu'une réaction de déshydrogénation. Le produit choisi fut l'hydrocarbure (III) (tableau IV) préparé par application de la réaction de Huang-Minlon à la cétone cyclique (II). La déshydrogénation de ce composé donna du triphényl-1,9,10 naphtacène, reconnu non seulement par ses caractères spectroscopiques mais aussi par l'étude de son point de fusion à l'état pur, et en mélange avec un échantillon authentique.

Il résulte de ces expériences que la cétone cyclique (II) est la tétrahydro-1,2,3,4 triphényl-1,9,10 naphtacénone-4, l'alcool secondaire est le triphényl-1,9,10 hydroxy-4 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène. Une fois de plus, la cyclisation a été linéaire sur le noyau anthracénique.

(68) P. CARRÉ et D. LIBERMANN, *C. R. Ac. Sc.*, 1934, **199**, 1422.

La phénylation de la cétone cyclique précédente nécessite l'emploi du phényllithium avec les précautions d'usage car, dans ce cas, comme dans celui de la tétrahydro-1,2,3,4 diphényl-9,10 naphhtacénone-1, le bromure de phénylmagnésium fut inopérant.

Le tétrahydro-1,2,3,4 tétraphényl-1,4,9,10 hydroxy-1 naphhtacène (IV) obtenu se déshydrate par ébullition dans l'acide acétique en donnant le dihydro-1,2 tétraphényl-1,4,9,10 naphhtacène (V). Ici encore, le spectre de ce produit est nettement anthracénique et il ne nous paraît pas possible d'envisager les phénomènes de dismutation que nous avons longuement discutés au sujet du dihydro-3,4 triphényl-1,9,10 naphhtacène. Cependant, la molécule d'hydrogène, qui reste à enlever pour aromatiser complètement le produit, ne paraît pas très solidement fixée. Un simple chauffage sur bloc Maquenne au-delà du point de fusion suffit pour faire apparaître du tétraphényl-1,4,9,10 naphhtacène. Ch. Dufraisse et Horclois ⁽⁶⁹⁾ ont d'ailleurs signalé la possibilité de déshydrogénation du tétrahydro-1,2,3,4 diphényl-9,10 naphhtacène (IV) (tableau II) par simple chauffage.

Pour passer régulièrement au tétraphényl-1,4,9,10 naphhtacène nous avons cependant préféré la déshydrogénation du dihydrure précédent en présence de charbon palladié ⁽⁶⁹⁾.

Le corps obtenu se présente en aiguilles jaune-orangé, donnant des solutions colorées facilement photooxydables. Le point de fusion assez élevé (322°) rapproche ce corps de son isomère, le rubrène (F = 331°), ainsi d'ailleurs que des caractères de solubilité faible et un spectre très caractéristique mais décalé d'environ 200 Å vers les courtes longueurs d'onde. En outre, le point de fusion du mélange des deux produits est de 290°-293°.

CHAPITRE III

Spectrographie ultraviolette des phényldihydronaphhtacènes.

Nous avons fait la comparaison spectrographique des phényldihydronaphhtacènes préparés au cours de ce travail, avec le mésodiphénylanthracène et les phényltétrahydronaphhtacènes. On trouvera, ci dessous, les longueurs d'onde des maximums d'absorption observés en solution alcoolique (spectrographe de Cary) (angströms).

⁽⁶⁹⁾ R. G. DOURIS, *C. R. Ac. Sc.*, 1955, **240**, 1113.

A. — Mésodiphénylanthracène :

3 930 3 720 3 530 3 360 2 560

B. — Diphényl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène :

4 030 3 820 3 620 3 450 2 640 2 310,

C. — Triphényl-1,9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène :

4 040 3 825 3 630 3 450 2 680 2 310

D. — Triphényl-1,9,10 dihydro-3,4 naphtacène :

4 050 3 810 3 625 3 450 2 950 2 840 2 580 2 260

E. — Tétraphényl-1,4,9,10 dihydro-1,2 naphtacène :

4 040 3 810 3 630 3 470 2 980 2 880 2 590 2 395 2 250

Ce tableau montre de grandes analogies entre les spectres des corps B, C, D, E et celui du mésodiphénylanthracène A. Toutes ces substances se montrent donc nettement anthracéniques et non naphtacéniques.

Les deux dérivés tétrahydrogénés B et C ont un spectre qui est décalé, en entier, d'environ 100 Å par rapport à celui du mésodiphénylanthracène. Ceci correspond à l'effet bathochrome habituel qu'on observe à la suite de l'adjonction d'un substituant alcoyle ou d'un cycle saturé à un noyau aromatique, modifications qui ne changent pas l'aspect général de la courbe d'absorption.

Pour les composés dihydrogénés D et E qui possèdent une double liaison directement couplée avec le noyau anthracène, on voit apparaître des bandes supplémentaires dans la zone ultraviolette. En même temps, on note un déplacement bathochrome d'environ 300 Å des bandes de la région ultraviolette qui préexistaient dans les composés tétrahydrogénés, tandis que les maximums placés entre 4 000 et 3 000 Å restent pratiquement inchangés. L'aspect général de la courbe est donc modifié (fig. 5 et 6).

On peut observer, de même, des modifications profondes quand on compare les spectres du styrolène et de l'éthylbenzène ⁽⁷⁰⁾. L'éthylbenzène ne présente qu'un maximum d'absorption mesurable à 2 645 Å tandis que le styrolène montre une courbe à trois maximums situés à 2 450, 2 840 et 2 915 Å.

La comparaison spectrographique montre donc que les phényldihydronaphtacènes ne peuvent avoir qu'une seule double liaison dans le noyau benzo, sinon ils auraient un spectre naphtacénique, et que d'autre part, cette double liaison n'a pas migré au cours des opérations : elle est nécessairement en position 1,2 ou 3,4, c'est-à-dire, directement couplée avec le noyau anthracène.

(70) P. RAMART-LUCAS et P. AMAGAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 965.

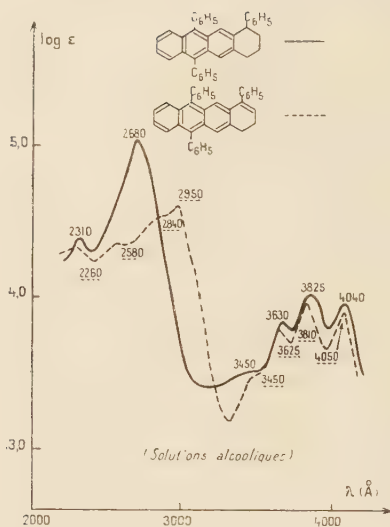


Fig. 5.

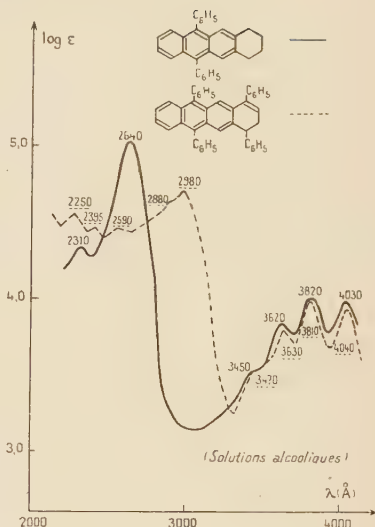


Fig. 6.

CHAPITRE IV

Étude spectrographique de la substitution phénylique dans le naphtacène et l'anthracène.

Les dosages du carbone et de l'hydrogène ne permettent pas de distinguer les dérivés phénylés du naphtacène entre eux. Tous ces corps ont, en effet, la même composition centésimale $(C_6H_4)_n$ avec $n = 3$ pour le naphtacène, $n = 4$ pour le monophénylnaphtacène, $n = 5$ pour le diphenylnaphtacène, $n = 6$ pour le triphénylnaphtacène et $n = 7$ pour le tétraphénylnaphtacène. Les constitutions données pour les phénylnaphtacènes préparés au cours de ce travail sont étayées par un ensemble de faits cohérents qui ne laisse guère de place à l'ambiguïté. Cependant, une étude spectrographique de contrôle avait semblé opportune, et ce sont les particularités observées qui ont conduit à étendre cette étude à d'autres composés et, en particulier, aux phénylchloronaphtacènes.

I. — Étude expérimentale des phénylnaphtacènes. — Dans le tableau VII, nous avons donné les longueurs d'onde des maximums d'absorption (au-dessus de 4000 Å) et les fréquences, mesurés en solution benzénique, pour le naphtacène et les phénylnaphtacènes connus (*).

(*) La numérotation des sommets du naphtacène a été donnée dans la formule IV du Tableau II, p. 495.

Dans ce qui va suivre, afin de ne pas surcharger inutilement l'exposé, nous examinerons plus particulièrement ce qui se passe pour le maximum le plus avancé dans le visible, souvent considéré comme le plus intéressant ⁽⁷¹⁾. Les remarques qui seront faites sont valables, en principe, pour les autres maximums du même groupe, mais avec

TABLEAU VII

Phénylnaphtacènes. — Maximums d'absorption (angströms) avec, entre parenthèses, les écarts avec les maximums du naphtacène. Mesures en solution benzénique (spectrographe Cary).

Naphtacène	3960	4180	4445	4755	Å
	3.35	3.64	3.91	3.98	log.ε
	2525	2392	2249	2103	cm ⁻¹
Phényl-9 naphtacène (72)	(70) 4030	(80) 4260	(85) 4530	(85) 4840	Å
	3.34	3.73	4.02	4.02	log.ε
	2481	2347	2207	2066	cm ⁻¹
Diphényl-9,10 naphtacène (antio) (46)	(110) 4070	(155) 4335	(165) 4610	(175) 4930	Å
	3.32	3.73	3.96	3.98	log.ε
	2457	2306	2169	2028	cm ⁻¹
Diphényl-9,12 napht. (péri) (péri) (74)	(160) 4170	(190) 4370	(200) 4645	(210) 4965	Å
	3.30	3.70	3.98	4.0	log.ε
	2427	2288	2152	2014	cm ⁻¹
Triphényl-9,10,11 naphtacène (54)	(210) 4170	(240) 4420	(270) 4715	(285) 5040	Å
	3.48	3.80	4.08	4.14	log.ε
	2398	2262	2120	1984	cm ⁻¹
Tetraphényl-9,10,11,12 naphtacène (75)	(430) 4390	(460) 4640	(505) 4950	(535) 5290	Å
	3.40	3.76	4.06	4.05	log.ε
	2277	2155	2020	1890	cm ⁻¹
Triphényl-1,9,10 naphtacène (benzo) (53)	(180) 4140	(210) 4390	(235) 4680	(250) 5005	Å
	3.40	3.82	4.02	4.14	log.ε
	2415	2277	2136	1998	cm ⁻¹
Tetraphényl-1,4,9,10 naphtacène (benzo) (89)	(240) 4200	(275) 4455	(305) 4750	(325) 5080	Å
	3.42	3.78	4.08	4.09	log.ε
	2380	2244	2105	1968	cm ⁻¹

⁽⁷¹⁾ B. PULLMAN, G. BERTHIER et J. BAUDET, *Journ. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 69.

⁽⁷²⁾ Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et R. BUCOURT, *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 1401.

⁽⁷⁴⁾ Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. JOLLY, *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 1243.

⁽⁷⁵⁾ Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et P. M. DEAN, *C. R. Ac. Sc.*, 1926, **182**, 1440.

une signification de plus en plus floue, au fur et à mesure qu'on se rapproche de l'ultraviolet.

L'examen du tableau VII appelle les remarques suivantes :

1° Quand le nombre des substitutions phényles augmente, on observe un déplacement bathochrome de toutes les bandes d'absorption. Le décalage, qui est de 85 Å pour le phényl-9 naphtacène, devient à peu près double (175 Å) pour les diphenyl-9,10 et diphenyl-9,11 naphtacènes ⁽⁷³⁾ dont les spectres sont remarquablement voisins.

2° Le diphenyl-9,12 naphtacène (péri) se distingue de ses deux isomères par un décalage supplémentaire de 35 Å environ, ainsi que l'ont déjà fait remarquer Ch. Dufraisse, A. Etienne et J. Jolly ⁽⁷⁴⁾.

3° Comparons maintenant au diphenyl-9,10 naphtacène (antio), les deux hydrocarbures portant des phényles supplémentaires non plus en méso comme ci-dessus, mais en benzo, c'est-à-dire le triphényl-1,9,10 et le tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène (fig. 8) on voit que le déplacement bathochrome est de 75 Å dans le premier cas, et de 150 Å, soit le double, dans le second cas.

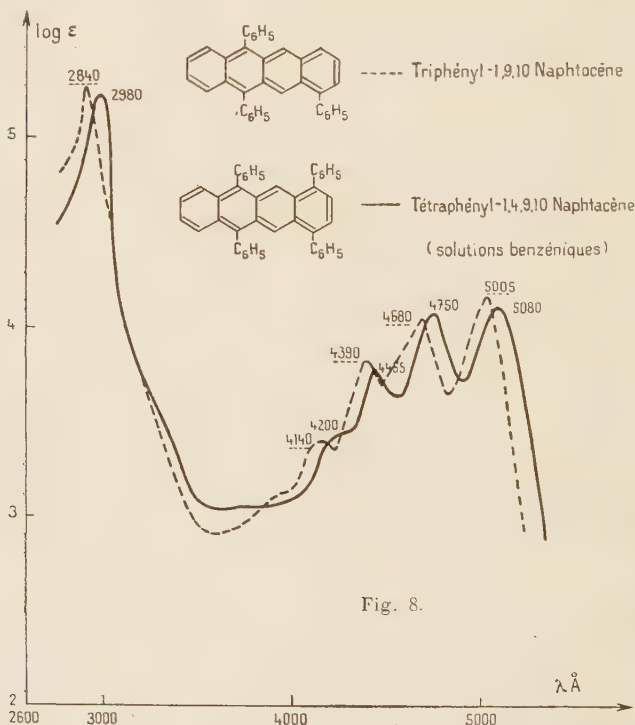


Fig. 8.

⁽⁷³⁾ Ch. DUFRAISSE et M. LOURY, *C. R. Ac. Sc.*, 1935, **200**, 1673.

— On voit donc que le décalage bathochrome apporté par un phényle varie selon que ce phényle, dans le noyau du naphtacène, est placé en méso ou en benzo. Pour les positions méso, on peut en outre définir un « *incrément péri* » qui exprimerait en angströms les différences dues aux associations en position péri.

— Comme nous le verrons dans la suite, la valeur de cet *incrément* varie avec la nature des deux substituants placés en péri ; à la limite, on peut même envisager l'existence d'un tel *incrément* pour le couple hydrogène-phényle, puisqu'un phényle unique en méso apporte déjà un déplacement de 85 Å alors qu'en benzo le déplacement n'est plus que de 75 Å. L'*incrément* pour le couple hydrogène-phényle serait donc ainsi de 10 Å.

— Si on adopte cette manière de voir, l'*incrément* péri phényle-phényle dans le diphenyl-9,12 naphtacène vaut $210 - 2 \times 75 = 60$ Å.

TABLEAU IX

*Dérivés phénylés du naphtacène.**Écart avec le naphtacène calculés et expérimentaux (angströms).*

Incréments	Phényl- 9 méso	Diphényl- 9,10 antio (méso)	Diphényl- 9,11 dia (méso)	Diphényl- 9,12 péri (méso)
Phényle	75	2×75	2×75	2×75
Hydrogène-phényle (péri)	10	2×10	2×10	0
Phényle-phényle (péri)	0	0	0	60
Symétrie trans- annulaire de résonance péri	0	0	0	0
Total calculé	85	170	170	210
Expérimental	85	175	175	210
Différences	0	+ 5	+ 5	0

Incréments	Triphényl- 9,10,11 méso	Tétraphényl- 9,10,11,12 méso	Triphényl- 1,9,10 benzo	Tétraphényl- 1,4,9,10 benzo
Phényle	3×75	4×75	3×75	4×75
hydrogène-phényle (péri)	10	0	2×10	2×10
Phényle-phényle (péri)	60	2×60	0	0
Symétrie trans- annulaire de résonance (péri)	0	115	0	0
Total calculé	295	535	245	320
Expérimental	285	535	250	325
Différences	- 10	0	+ 5	+ 5

— Dans le tableau IX, nous avons comparé les valeurs obtenues en calculant le déplacement bathochrome à l'aide des données précédentes et les valeurs expérimentales réellement mesurées. On remarquera une concordance satisfaisante dans tous les cas, sauf dans celui du rubrène (tétraphényl-9,10,11,12 naphtacène), où ressort, au contraire, un écart beaucoup trop considérable (115 Å) pour être mis au compte de l'approximation expérimentale.

C'est pourquoi nous avons fait intervenir un correctif supplémentaire que nous avons appelé « incrément de symétrie transannulaire de résonance péri ».

II. Cas des phénylanthracènes. — Nous avons groupé dans le tableau X les longueurs d'onde des maximums observés en solution alcoolique pour l'anthracène et quelques uns de ses dérivés phénylés dont nous disposons. Le tableau XI compare ces chiffres expérimentaux avec ceux qu'on peut calculer en tenant compte du nombre des phényles substituants et de leurs positions. Le tableau XI est, par force, incomplet. Mais il montre cependant le caractère privilégié de la position méso surtout dans le cas du diphényl-9,10 anthracène comparé au diphényl-1,4 anthracène. Ceci rappelle les observations de Clar et Marschalk ⁽⁷⁶⁾ qui

TABLEAU X

Maximums d'absorption (angströms) avec, entre parenthèses, les écarts avec les maximums de l'anthracène. Mesures en solution alcoolique (spectrographe Cary).

Anthracène.	3 755	3 565	3 395	3 235	3 090
Pbényl-9 anthracène ⁽⁷⁷⁾	3 825	3 635	3 460	3 295	3 150
	(70)	(70)	(65)	(60)	(60)
Diphényl-9,10 anthracène ⁽²⁾	3 930	3 720	3 530	3 360	
	(175)	(155)	(135)	(130)	
Diphényl-1,4 anthracène ⁽⁷⁸⁾	3 900	3 710	3 535	3 370	
	(145)	(145)	(140)	(135)	
Tétraphényl-1,4,9,10 anthracène ⁽⁷⁸⁾ .		3 985			
		(420)			

ont insisté sur la différence considérable entre la position méso et la position benzo chez les chloroanthracènes. Le tableau XI montre aussi un effet péri phényle-phényle considérable pour le tétraphényl-1,4,9,10 anthracène et il faut noter que le spectre de ce dernier composé ne présente qu'un seul maximum dans la région étudiée, avec disparition complète de la structure fine.

⁽⁷⁶⁾ E. CLAR et Ch. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 443.

⁽⁷⁷⁾ Ch. K. BRADSHAW, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 486.

⁽⁷⁸⁾ Ch. WEIZMANN, ERNST BERGMANN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, 391.

TABLEAU XI

*Dérivés phénylés de l'anthracène.**Écarts avec l'anthracène calculés et expérimentaux (angströms).*

Incréments	Phényl-9	Diphényl-9,10	Diphényl-1,4	Tétraphényl-1,4,9,10
Phényle	75	2×75	2×75	4×75
Phényle-phényle	0	0	0	2×60
Hydrogène-phényle	10 ?	2×10	0	0
Total calculé	85	170	150	420
Expérimental	70	175	145	420
Différences	- 15	+ 5	- 5	0

III. Cas des chloronaphtacènes. — L'étude spectrographique des chloronaphtacènes a été faite par Clar et Marschalk ⁽⁷⁶⁾. Opérant en solution alcoolique, ces auteurs attribuent la valeur de 125 Å au déplacement bathochrome apporté par l'introduction d'un atome de chlore en méso, dans le noyau du naphtacène. Ce déplacement est additif avec le nombre d'atomes de chlore introduits, et il faut faire intervenir un incrément péri de 125 Å, quand deux atomes de chlore méso sont en position péri (tableau XII).

TABLEAU XII

Chloronaphtacènes en solution alcoolique. Maximums d'absorption de la bande la plus proche du visible (). Écarts avec le naphtacène (angströms).*

	Max	Ecarts
Naphtacène	4 710	0
Chloro-9 naphtacène	4 840	130
Dichloro-9,10 naphtacène (antio).	4 960	250
Dichloro-9,11 naphtacène (dia)	4 960	250
Trichloro-9,10, 11 naphtacène	5 190	480
Tétrachloro-9,10,11,12 naphtacène	5 460	750
Dichloro-1,4 naphtacène (chlores placés en benzo)	4 820	110

Ces valeurs donnent une très bonne concordance entre le calcul et l'expérience dans le cas du tétrachloro-9,10,11,12 naphtacène qui pos-

(*) Valeurs données par Clark et Marschalk ⁽⁷⁶⁾.

sède deux couples de chlore en péri-méso. Mais, on obtient des résultats un peu différents si on prend comme base de départ la valeur expérimentale de $55 \text{ \AA}$ trouvée pour le dichloro-1,4 naphtacène (chlores en benzo) et en menant le calcul de la manière que nous avons suivie pour les phénylnaphtacènes, La nécessité apparaît alors de tenir compte, dans le cas du tétrachloro-1,2,3,4 naphtacène, d'un incrément de symétrie transannulaire de résonance péri qui est de $50 \text{ \AA}$ (tableau XIII).

TABLEAU XIII

Chloronaphtacènes.

Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales.

Incréments	Chloro-9	Dichloro-9,10 antio	Dichloro-9,11 dia	Trichloro-9,10,11	Tétrachloro-9,10,11,12	Dichloro-1,4 (benzo)
Chlore	55	2×55	2×55	3×55	4×55	2×55
Hydrogène-chlore (péri)	75	2×75	2×75	75	0	0
Chlore-chlore (péri)	0	0	0	240	2×240	0
Symétrie transannulaire de résonance péri	0	0	0	0	50	0
Total calculé	130	260	260	480	750	110
Expérimental	130	250	250	480	750	110
Différences	0	10	10	0	0	0

On remarquera aussi que ce mode de calcul fait apparaître un incrément péri hydrogène-chlore ($75 \text{ \AA}$), beaucoup plus fort que l'incrément hydrogène-phényle calculé précédemment ($10 \text{ \AA}$), comme on pouvait s'y attendre d'après la considération des affinités respectives.

L'incrément péri chlore-chlore ainsi calculé (tableau XIII) est beaucoup plus élevé ($240 \text{ \AA}$) que par la méthode de Clar et Marschalk ($125 \text{ \AA}$). Il est aussi beaucoup plus fort que l'incrément péri phényle-phényle qui est seulement de $60 \text{ \AA}$ (voir tableau IX). Les mesures de Clar et Marschalk⁽⁷⁶⁾ ont été faites en solution alcoolique. Afin d'avoir, dans la suite de cette étude, des chiffres expérimentaux parfaitement comparables avec ceux qui ont été obtenus pour les phénylnaphtacènes, nous avons

refait, en solution *benzénique*, les enregistrements des chloronaphtacènes dont nous disposions (tableau XIV).

TABLEAU XIV

Chloronaphtacènes en solution benzénique. Maximums d'absorption (angströms) et, entre parenthèses, écarts avec les maximums correspondants du naphtacène (spectrographe de Cary).

Naphtacène.	4 755	4 445	4 180
Chloro-9 naphtacène.	4 885	4 565	4 290
	(130)	(120)	(110)
Dichloro-9,10 naphtacène	5 005	4 675	4 380
	(250)	(230)	(200)
Trichloro-9,10,11 naphtacène . .	5 230	4 890	4 600
	(475)	(445)	(420)

Pour le dichloro-1,4 naphtacène dont nous n'avions pas d'échantillon, nous garderons en première approximation la valeur de 55 Å trouvée en solution alcoolique par Clar et Marschalk ⁽⁷⁶⁾ pour l'influence du chlore placé en benzo.

L'erreur ainsi commise doit être minime, comme on peut s'en convaincre en comparant les tableaux XII et XIV : les maximums d'absorption sont déplacés *uniformément* de 45 Å environ quand on passe de la solution alcoolique à la solution benzénique, ce qui ne change pas la valeur des écarts avec le naphtacène.

IV. Étude spectrographique des phénylchloronaphtacènes. — Nous donnons, dans le tableau XV, les valeurs expérimentales des longueurs d'onde et des fréquences des maximums d'absorption (en solution benzénique) trouvées pour des composés contenant, à la fois, des substitutions phénylées et chlorées dans le noyau naphtacénique.

Le tableau XVI relatif à ces composés, compare, comme précédemment, les valeurs expérimentales et les valeurs calculées des écarts avec le naphtacène, compte tenu de ce que nous savions des phénylnaphtacènes (tableau IX) et des chloronaphtacènes (tableau XIII). Dans le tableau XVI, nous avons dû faire intervenir deux correctifs nouveaux : d'abord un incrément phényle-chlore (péri) de 150 Å déterminé au départ dans le cas du chloro-1,1 diphenyl-9,10 naphtacène ; ensuite un incrément transannulaire de symétrie de résonance péri dans le cas du dichloro-10,11 diphenyl-9,12 naphtacène qui possède deux associations péri *homogènes*, un couple chlore-chlore et un couple phényle-phényle.

TABLEAU XV

Phénylchloronaphtacènes. Maximums d'absorption en solution benzénique (angströms), avec, entre parenthèses, les écarts avec les maximums du naphtacène (spectrographe de Cary).

	4180	4445	4755	Å
Naphtacène	3.64	3.91	3.98	log.ε
	2392	2249	2103	cm ⁻¹
		(320)	(340)	(365)
Chloro-11 diphényl-9,10 naphtacène (antio) (79)		4500	4785	5120
		3.71	4.01	4.05
		2222	2089	1953
		(320)	(345)	(360)
Chloro-10 diphényl-9,11 naphtacène (dia) (79)		4500	4790	5115
		3.67	3.96	4.0
		2222	2087	1955
		(290)	(310)	(325)
Chloro-10 diphényl-9,12 naphtacène (péri) (74)		4470	4755	5080
		3.69	3.97	4.02
		2237	2103	1968
		(480)	(520)	(570)
Dichloro-11,12 diphényl-9,10 naphtacène (antio) (79)		4660	4965	5325
		3.69	3.98	4.02
		2145	2014	1877
		(480)	(515)	(575)
Dichloro-10,12 diphényl-9,11 naphtacène (dia) (80)		4660	4960	5330
		3.70	3.97	4.01
		2145	2016	1876
		(570)	(615)	(665)
Dichloro-10,11 diphényl-9,12 naphtacène (péri) (81) (82)		4750	5060	5420
		3.67	3.90	3.90
		2105	1975	1845

V. Discussion et essai d'interprétation des résultats précédents. — Les faits expérimentaux que nous venons de rapporter montrent que l'introduction de substituants phénylés ou chlorés dans l'anthracène ou le naphtacène produit des effets bathochromes qui sont additifs (pour des substituants placés en positions analogues) à

(79) Ch. DUFRASSE, A. ÉTIENNE et J. JOLLY, *C. R. Ac. Sc.*, 1933, **236**, 2017.

(80) Ch. DUFRASSE et R. BURET, *C. R. Ac. Sc.*, 1932, **195**, 962.

(81) Ch. DUFRASSE, A. ÉTIENNE et J. JOLLY, *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **231**, 5.

(82) J. JOLLY, *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **231**, 1072.

TABLEAU XVI

Dérivés du naphtacène phénylés et chlorés. Écarts calculés et expérimentaux en angströms.

Incréments	Chloro-11 diphényl 9,10 (antio)	Chloro-10 diphényl-9,11 (dia)	Chloro-10 diphényl-9,12 (péri)	Dichloro-11,12 diphényl-9,10 (antio)	Dichloro-10,12 diphényl-9,11 (dia)	Dichloro-10,11 diphényl 9,12 (péri)
Phényle	2×75	2×75	2×75	2×75	2×75	2×75
Chlore	55	55	55	2×55	2×55	2×55
Phényle-phényle (péri)	0	0	60	0	0	60
Hydrogène-phényle (péri)	10	10	0	0	0	0
Hydrogène-chlore (péri)	0	0	75	0	0	0
Chlore-chlore (péri)	0	0	0	0	0	240
Chlore-phényle (péri)	150	150	0	2×150	2×150	0
Symétrie transannulaire de résonance (péri)	0	0	0	0	0	105
<i>Total calculé</i>	365	365	340	560	560	665
<i>Expérimental</i>	365	325	—	570	575	665
Différences	0	— 5	— 15	+ 10	+ 15	0

condition d'utiliser certains correctifs tenant à la situation relative des substituants l'un par rapport à l'autre.

L'existence d'un effet bathochrome est généralement rattachée à l'augmentation de la résonance dans la molécule, à la suite de l'introduction d'un substituant insaturé (effet de conjugaison). Ce phénomène est particulièrement prononcé dans la série des parapolyphényles où le $\lambda_{\max}$ d'un groupe de bandes d'absorption déterminé passe de 2 068 Å pour le benzène, à 2 515 Å pour le diphenyle et à 2 800 Å pour le terphenyle. La substitution phénylée apporte donc 300 à 400 Å d'effet bathochrome, ce qui doit correspondre à une augmentation considérable de la résonance : ceci est en rapport avec la possibilité d'existence de formules coplanaires (voir fig. 17 A et 17 B), la liaison entre deux cycles consécutifs pouvant prendre l'aspect d'une double liaison ⁽⁸³⁾.

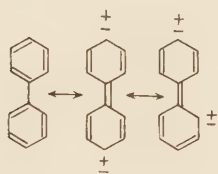


Fig 17 A

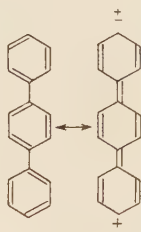


Fig.17 B

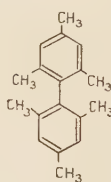


Fig 17C

Cet effet peut d'ailleurs être contrarié, quand, par suite de l'empêchement stérique, les deux noyaux phényles ne peuvent plus se placer dans le même plan (cas du dimésityle, fig. 17 C).

Cette intervention de l'empêchement stérique se retrouve fréquemment pour les dérivés phénylés du naphthalène, de l'anthracène et du naphtacène : il en résultera que l'ordre de grandeur du décalage bathochrome sera beaucoup plus faible que dans le cas des polyphényles.

Ainsi, pour le phényl-1 naphthalène, l'empêchement stérique se produit entre l'hydrogène-2' du substituant phénylé et l'hydrogène-8 du noyau naphthalène. La molécule ne peut pas être plane et, par suite, le spectre ne peut pas être très fortement différent de celui du naphthalène. On ne peut cependant nier une certaine conjugaison entre le noyau naphthalène et le noyau phényle, puisqu'on observe un déplacement bathochrome de 115 Å environ et la disparition de la structure fine. Le diphenyl-1,4 naphthalène donne un spectre d'allure analogue, sans structure fine, avec un décalage bathochrome total de 235 Å par rap-

⁽⁸³⁾ A. E. GILLAM et D. H. HEY, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1170.

port au maximum principal du naphthalène, donc, à peu près deux fois plus que pour le phényl-1 naphthalène ⁽⁸⁴⁾.

On peut en dire autant des dérivés phénylés de l'anthracène ou du naphtacène en méso. Dans le cas du phényl-9 anthracène, Jones a calculé que l'angle des deux noyaux devait atteindre 57° ⁽⁸⁵⁾.

En dehors de l'effet bathochrome apporté par l'introduction d'un substituant dans le noyau de l'anthracène ou du naphtacène, les résultats expérimentaux mettent en lumière l'importance des effets péri : quand deux phényles sont en péri, il y a exaltation de l'effet bathochrome, et même, comme dans le cas du tétraphényl-1,4,9,10 anthracène, disparition de la structure fine du spectre.

De tels phénomènes doivent être en relation avec une augmentation de la résonance. Clar et Marschalk ⁽⁷⁶⁾ pour expliquer l'effet péri-chlore-chlore qu'ils avaient constaté, attribuent l'exaltation de l'effet bathochrome, à l'interpénétration directe au travers de l'espace, des orbitales électroniques des deux atomes de chlore. On conçoit, s'il en est ainsi, qu'il y ait un effet de résonance supplémentaire avec le système naphtacénique.

Cette explication ne peut pas se transposer simplement quand on envisage le cas des phényles au lieu de celui des chlores. Il faut nécessairement faire appel à une notion supplémentaire : l'effet péri relevé pour les phényles doit, à nos yeux, être une conséquence directe des empêchements stériques qui obligent les noyaux phényles à ne pas être dans le plan du noyau acénique. Les deux noyaux phényles en péri, à cause de l'encombrement spatial, sont amenés à tourner et à se placer plus ou moins à angle droit avec le plan du noyau naphtacénique. Les deux phényles se trouvent alors plaqués l'un contre l'autre (voir fig. 18) et il doit se produire, directement à travers l'espace, une résonance qui s'exerce, au moins en partie, dans le plan du système acénique et parallèlement à son axe, par suite de l'interaction électronique entre les deux noyaux phényles. Cette résonance peut donc se conjuguer avec celle du noyau et ceci expliquerait pourquoi les substitutions phényliques en péri provoquent un effet bathochrome manifeste, bien que leurs positions angulaires obligées ne leur permettent pas de résonner de la manière habituelle avec le système acénique. Il convient de bien remarquer la différence entre les chlores et les phényles : dans le premier cas, la résonance provenant de l'interpénétration des orbitales électroniques des chlores reste dans le plan du noyau acénique qui contient également les atomes de chlore. Dans le cas des phényles, l'ensemble

⁽⁸⁴⁾ R. A. FRIEDEL, Milton ORCHIN et Leslie RIEGEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 199.

⁽⁸⁵⁾ R. N. JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 2127.

n'est plus plan : la résonance s'exerce *perpendiculairement* au plan des phényles et parallèlement au plan du noyau acénique.

La question de l'interaction possible entre deux cycles benzéniques placés en regard a été envisagée par différents auteurs. La notion de *distance* entre les cycles apparaît importante : quand elle atteint $3,40 \text{ \AA}$, comme c'est le cas dans de nombreuses substances cristallines où les cycles aromatiques occupent des plans parallèles, il ne doit intervenir que des forces de Van der Waals. On peut ainsi citer la phtalocyanine⁽⁸⁶⁾ et aussi le graphite où la cohésion entre les lames élémentaires

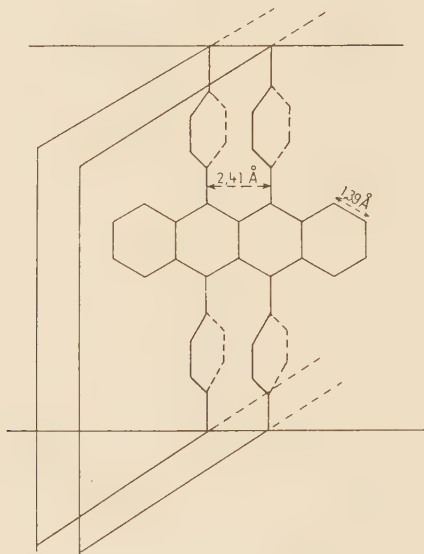


Fig. 18.

hexagonales est faible mais non négligeable, la distance entre ces lames étant de $3,41 \text{ \AA}$ ⁽⁸⁷⁾.

Si la distance entre les plans des cycles benzéniques est plus faible, la possibilité d'interpénétration des nuages électroniques peut être envisagée. C'est ce que Nakamoto⁽⁸⁸⁾ a admis, en conclusion d'une étude du dichroïsme dans des cristaux de complexes moléculaires du genre quinhydron. L'examen, aux rayons X, de ces complexes, avait montré

⁽⁸⁶⁾ J. M. ROBERTSON et I. WOODWARD, *J. Chem. Soc.*, 1937, 219.

⁽⁸⁷⁾ H. OTT, *Ann. Physik*, 1928, **85**, 81.

⁽⁸⁸⁾ K. NAKAMOTO, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1739.

antérieurement que les deux composants étaient empilés alternativement, les cycles benzéniques placés parallèlement et à des distances plus courtes ($3,16$ - $3,26$ Å) que celles qu'on peut mesurer dans les cristaux de composés aromatiques ordinaires ($3,4$ - $3,5$ Å). Nakamoto constata alors que, dans les complexes moléculaires, l'absorption de la vibration lumineuse perpendiculaire au plan des noyaux aromatiques, se faisait à une longueur d'onde plus grande que pour la vibration parallèle à ce plan. L'inverse se produit avec les composés aromatiques ordinaires.

Dans le cas des complexes moléculaires, ces phénomènes seraient en relation avec une plus grande mobilité et une plus grande densité des électrons π dans une direction perpendiculaire au plan des cycles, à cause du recouvrement des nuages électroniques.

Cram et ses collaborateurs ont étudié, d'une façon très étendue, une série de composés cycliques, les paracyclophanes, dans lesquels deux cycles benzéniques se trouvent reliés entre eux (en para) par des chaînes polyméthyléniques plus ou moins longues. La comparaison spectrographique de ces composés, entre eux et avec des produits de structure analogue mais à chaîne ouverte, montre l'existence d'anomalies dans les paracyclophanes à chaînes méthyléniques courtes. L'étude théorique montre, dans les plus petits paracyclophanes, que, par suite des contraintes stériques et des forces de répulsion, il doit y avoir déformation des cycles benzéniques, dont les extrémités portant les ponts méthyléniques sont à moins de 3 Å⁽⁸⁹⁾. Des comparaisons expérimentales avec des composés de structures judicieusement choisies pour éliminer soit le facteur déformation, soit le facteur interaction électronique entre les deux cycles benzéniques, amènent les auteurs à attribuer les effets spectrographiques observés, au moins en partie, à la possibilité de résonance transannulaire⁽⁹⁰⁾ ⁽⁹¹⁾.

Dans le cas des dérivés phénylés du naphtacène, l'écartement des plans des phényles en péri doit être de l'ordre de $2,41$ Å, puisque la longueur de la liaison aromatique dans les hexagones est de $1,39$ Å (voir fig. 18). Cette distance, beaucoup plus faible que celle qui sépare les lames de graphite, par exemple, autorise à faire état d'interactions électroniques, entre les phényles, normalement à leurs plans et à travers l'espace. Remarquons, en outre, que dans le cas des phényles substitués du naphtacène, par le jeu des empêchements stériques et du peu d'espace disponible, les deux phényles sont obligatoirement en *regard* et plaqués l'un sur l'autre, alors que dans les paracyclophanes la chose ne semblait pas aussi certaine.

⁽⁸⁹⁾ C. J. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3265.

⁽⁹⁰⁾ D. J. CRAM, NORMAN L. ALLINGER et H. STEINBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 6132.

⁽⁹¹⁾ D. J. CRAM et R. A. REEVES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 3094.

Les effets bathochromes observés, quand un phényle et un chlore sont associés en péri, sont en relation avec l'existence d'une résonance péri et conduisent à penser qu'il puisse y avoir couplage entre les orbitales du chlore et du phényle, comme nous avons dû l'admettre pour les phényles entre eux.

Nous avons admis, à la limite, l'existence d'un incrément péri hydrogène-substituant (chlore ou phényle). Son introduction dans les tableaux présente l'avantage d'apporter un élément d'homogénéité, le substituant auquel l'hydrogène est associé en péri, gardant ensuite une valeur additive constante, qu'il soit placé en méso ou benzo dans le noyau naphtacénique. Il est sans doute excessif d'attribuer la totalité de l'effet bathochrome observé à l'interaction hydrogène-substituant (péri). La méthode des diagrammes moléculaires⁽⁹²⁾ montre que la position méso de l'anthracène est celle qui possède l'indice de valence libre le plus élevé, ce qui favorise par suite l'augmentation de la conjugaison du substituant avec la périphérie moléculaire : on peut donc penser qu'un substituant placé en benzo aura une influence plus faible que s'il était en méso. On explique ainsi, en particulier, pourquoi, de tous les dérivés halogénés de l'anthracène, seuls, les disubstitués en méso sont colorés. Il faut remarquer aussi, qu'un substituant en benzo comme un substituant en méso, se trouve encadré par deux atomes d'hydrogène. La position de l'un des atomes d'hydrogène par rapport au substituant en position benzo, ne diffère qu'assez peu de ce qu'elle est dans le cas méso. Il est donc convenable de conclure qu'une part de l'incrément attribué à l'effet péri hydrogène-substituant doit être due à la variation du pouvoir de conjugaison quand on passe de la position benzo à la position méso.

Nous avons fait remarquer que, pour le rubrène, pour son correspondant dichloré à distribution péri homogène, le diphenyl-9,12 dichloro-10,11 naphtacène, et pour le tétrachloro 9,10,11,12 naphtacène, il fallait faire intervenir dans les calculs, en plus des incréments péri habituels, des « incréments de symétrie transannulaire de résonance péri » qui ont les valeurs respectives de 115, 105 et 50 Å. Ces correctifs sont nécessaires, seulement dans les cas où les résonances de part et d'autre du noyau sont chacune symétriques par rapport à un *plan normal* à l'axe du noyau naphtacénique (fig. 19 A). Ils disparaissent pour les accouplements péri hétérogènes telles les associations chlore-phényle des deux diphenyldichloronaphtacènes antio et dia dans lesquels on trouve, pour le premier, un *plan de symétrie parallèle* à l'axe du noyau naphtacénique (fig. 19 B) et, pour le second, un *centre de symétrie* (voir fig. 19 C). L'existence de ces particularités est peut-

(92) B. PULLMAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, **15**, 547.

être en rapport avec un meilleur équilibre de la distribution électronique pour la symétrie par rapport à un plan normal à l'axe du noyau que pour les autres symétries.

Les interactions électroniques entre deux substituants associés en péri, invoquées précédemment, aboutissent à la formation d'un ensemble

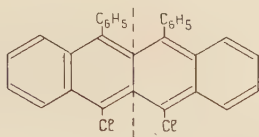


Fig. 19A

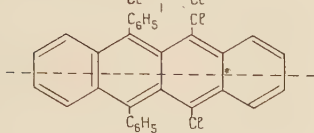


Fig. 19B

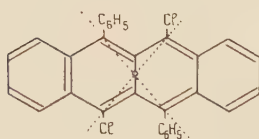


Fig. 19C

résonnant comparable, jusqu'à un certain point, à un groupement uni au pont normal au noyau naphtacène par des liaisons ordinaires, comme un phénylène, par exemple. On observe, en effet, un décalage bathochrome très accentué quand on fait apparaître en péri un enchaînement phénylénique, comme dans le phénylène-9,10 naphtacène (5 850, 5 450, 5 150 Å) ⁽⁹³⁾ dont le spectre est très avancé dans le visible et, à plus forte raison, dans le diphenylène-9,10,11,12 naphtacène (6 100, 5 650, 5 250 Å) ⁽⁹⁴⁾. Par rapport au naphtacène, le décalage dans le premier cas est de 1 035 Å et de 1 345 Å dans le second cas (*). On conçoit que le couplage des phényles par leurs plans, au travers de l'espace, ne représente pas un pont résonnant aussi parfait que celui qui est formé par enchaînement avec des liaisons proprement dites,

⁽⁹³⁾ Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ, *C. R. Ac. Sc.*, 1931, **193**, 529.

⁽⁹⁴⁾ Ch. DUFRAISSE et R. GIRARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 1359.

(*) Malgré l'aspect très symétrique de la molécule de diphenylène-9,10,11,12 naphtacène, il ne peut être question d'appliquer ici la méthode de calcul des incréments développée plus haut. Le diphenylène naphtacène en effet, se trouve avoir un système de résonance qui n'est plus absolument naphtacénique, étant donné que sa formule de constitution en fait un diphenylène naphtacène aussi bien qu'un diphenylène diisobenzobifulvène quand on la fait tourner de 90° dans son plan de figure (voir figure 20).

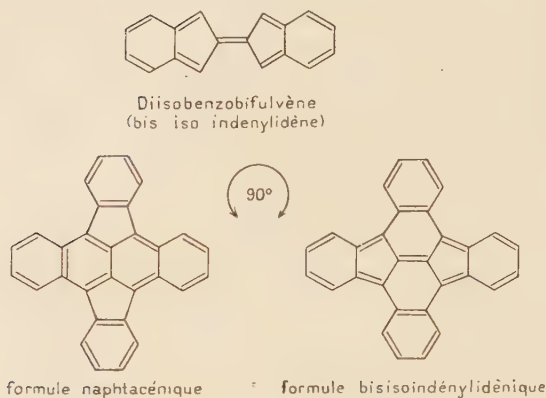


Fig. 20.

comme les deux dérivés phényléniques cités ci-dessus ; par suite, l'effet d'exaltation de la résonance d'ensemble de la structure doit être moindre, ainsi qu'on le constate effectivement.

Partie expérimentale.

Condensation du benzoyl-2 diphenyl-9,10 anthracène avec le succinate d'éthyle. — Cette opération se fait dans l'alcool butylique tertiaire parfaitement sec ($F = 25^{\circ}45$) obtenu par distillation sur sodium ⁽⁹⁵⁾.

Pour effectuer la condensation, on introduit dans un appareil étanche à joint de mercure, muni d'un réfrigérant reflux, et contenant de l'azote pur et sec, 20 cm³ d'alcool butylique tertiaire anhydre et 0,55 g de potassium (pesé sous toluène). Après dissolution complète du métal, on ajoute 5 g de benzoyldiphénylanthracène ⁽¹⁵⁾ puis 3 cm³ de succinate d'éthyle. On porte à ébullition au bain d'huile, toujours sous azote, pendant 30 minutes. La masse se colore fortement. Au bout du temps fixé, on traite par la glace additionnée de ClH et extrait à l'éther.

Par épuisement avec de la soude diluée, on sépare d'abord une fraction neutre constituée par du benzoyldiphénylanthracène et du succinate d'éthyle inutilisés (poids de cette fraction : 1,25 g), puis une fraction saline. Cette fraction saline fournit par traitement acide usuel un composé acide d'aspect résineux, cristallisant partiellement après amorçage en présence d'éther. Les cristaux recueillis (1,24 g) fondent à 247° (inst)

⁽⁹⁵⁾ DE FORCRAND, *C. R. Ac. Sc.*, 1903, **136**, 1034.

après recristallisation dans l'acétate d'éthyle. Il s'agit d'un semi-ester éthylique de l'acide diphenyl-9,10 anthryl-2 phényl itaconique (A) (voir p. 510).

Anal. : $C_{39}H_{30}O_4 = 562,64$: Calc. p. 100 : C, 83,25 ; H, 5,37. — Tr. : C, 83,26 ; H, 5,49.

Le résidu de la cristallisation précédente est une huile ne cristallisant pas. On saponifie par 3,30 h d'ébullition à reflux avec 100 cm³ d'alcool, 0,90 g de soude et 2,5 cm³ d'eau. Après plusieurs jours, on sépare 2,97 g de sel alcalin ayant cristallisé (B). D'autre part, des eaux-mères alcooliques, on retire par acidification et extraction à l'éther 1,08 g de résidu acide brut cristallisant difficilement en donnant des cristaux (C) d'aspect identique à ceux qu'on obtient par saponification du semi-ester cristallisable (A).

Étude du sel alcalin (B). — Partant de 1 g de ce sel de sodium, on obtient 0,92 g d'acide libre cristallisé en petits cristaux massifs jaunes. On recristallise dans le minimum de benzène bouillant. Après séparation de l'eau mère, on reprend les cristaux par le minimum d'éther : on constate leur dissolution complète, suivie au bout de quelques instants d'une nouvelle cristallisation au sein de la solution. Le produit acide jaune obtenu (D) fond vers 200° (peu net) et il est manifestement solvaté. L'aspect cristallin est très homogène au microscope, sans présence de cristaux caractéristiques en forme de tables carrées fragiles et presque incolores de type (C). Si on chauffe sous vide à 200°-210°, le diacide (D) qui est solvaté, ce corps fond et abandonne un résidu qu'on peut recristalliser dans le mélange benzène-éther de pétrole. Les cristaux obtenus fondent à 284° (inst), après séchage sous vide à 160°.

En fait, cette opération n'est pas une simple désolvatation et aboutit à la formation d'un anhydride, comme le montrent l'analyse et la préparation de ce même anhydride, exécutées à titre de vérification, par chauffage de 0,20 g du diacide (D) avec 10 cm³ de chlorure d'acétyle pendant 2,30 h à l'ébullition.

Anal. : Anhydride : $C_{37}H_{24}O_3 = 516,56$: Calc. p. 100 : C, 86,02 ; H, 4,68. — Tr. : C, 85,91 ; H, 4,69.

Ce qui précède explique que les analyses effectuées sur le diacide (D) ne soient jamais satisfaisantes, car les tentatives de désolvatation s'accompagnent toujours d'une formation plus ou moins grande d'anhydride.

Connaissant la perte de poids totale subie par un échantillon solvaté du diacide (D) qu'on transforme complètement en anhydride, il est possible de calculer la solvatation due à l'éther : on trouve 1,13 mol. d'éther. L'analyse du produit solvaté devient valable.

Analyse. — Diacide (D) solvaté soumis à l'analyse. Calculé (avec solvant) p. 100 : C, 80,63 ; H, 6,08. — Tr. : C, 80,64 ; H, 6,09.

Saponification du semi-ester cristallisable (A). — On chauffe à l'ébullition à reflux, pendant 2,30 h, 0,50 g de semi-ester avec 5 cm³ d'alcool à 90°, 5 cm³ d'eau et 0,25 g de potasse. Après les traitements usuels on recueille, à la fin de l'opération, 0,45 g de diacide cristallisé.

Ce produit qui est presque incolore est l'isomère stéréochimique du diacide (D). On peut le recrystalliser, sans solvation, dans un mélange d'acide acétique et de toluène à parties égales. $F_{\text{inst}} = 273^{\circ}$.

Anal. : Diacide : $C_{37}H_{26}O_4 = 534,58$: Calc. p. 100 : C, 83,12 ; H, 4,90. — Tr. : C, 82,99 ; H, 5,16.

Décarboxylation des acides diphenyl-9,10 anthryl-2 phénylitacniques. — On chauffe au reflux pendant 4 heures, 0,50 g de diacide dans un mélange de 25 cm³ d'acide acétique, 2,5 cm³ d'acide bromhydrique à 48 p. 100 et 2,5 cm³ d'eau. On extrait ensuite à l'éther, après dilution à l'eau. De la solution étherée, on retire une fraction neutre pesant 0,090 g (lactone) et une fraction acide pesant 0,24 g (acide éthylénique). Rendement brut : 72 p. 100.

1° (Diphenyl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrolactone-1,4, $C_{36}H_{26}O_2$. — On la recrystallise dans l'acide acétique, ou dans le toluène. $F_{\text{inst}} = 243^{\circ}$. Produit presque incolore donnant des solutions à fluorescence bleu violacé. Cristaux massifs.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 88,13 ; H, 5,34. — Tr. : C, 87,71 ; H, 5,44.

2° Acide (diphenyl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butène-4 oïque, $C_{36}H_{26}O_2$. — On recrystallise dans le mélange benzène-éther de pétrole. Petites aiguilles donnant des solutions à fluorescence bleu violet. $F_{\text{inst}} = 249^{\circ}$. Le mélange avec la lactone précédente fond à 220°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 88,13 ; H, 5,34. — Tr. : C, 88,12 ; H, 5,34.

TRANSFORMATIONS DE CES DEUX PRODUITS. — 1° On fait dissoudre un peu d'acide éthylénique précédent dans un gros excès d'acide sulfurique pur, ce qui donne une solution vert foncé. Au bout de 1/4 d'heure, on verse sur la glace et extrait à l'éther. La solution étherée, après lavage à la soude et à l'eau, fournit par évaporation un résidu cristallisé, d'aspect microscopique caractéristique, $F_{\text{inst}} = 242^{\circ}$, ne donnant pas d'abaissement de point de fusion avec la lactone.

2° On chauffe au reflux, pendant 8 heures, 0,50 g de butyrolactone précédente, avec 25 cm³ d'acide acétique pur, 2,5 cm³ d'acide BrH à 48 p. 100 et 2,5 cm³ d'eau. On sépare une fraction acide pesant 0,34 g ($F = 248^{\circ}$ après recrystallisation) et une fraction neutre pesant 0,16 g (lactone non transformée, $F = 243^{\circ}$).

Phénylation de l'ester éthylique de l'acide (diphényl-9',10', anthryl-2')-3 propionique. — Dans une fiole de Fourneau placée sur un agitateur magnétique et associée à un dispositif d'ensemble permettant d'opérer sous azote pur et sec, on introduit 4 g de l'ester éthylique de l'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-3 propionique, 150 cm³ de benzène anhydre et 8 cm³ d'éther anhydre. La fiole est maintenue à la température de + 10°. On introduit, en 3/4 d'heure toujours sous azote et en agitant constamment, un mélange de 10 cm³ d'éther et de n cm³ de solution de bromure de phényl magnésium. La quantité n est déterminée, après dosage iodométrique préalable, en prenant 5 p. 100 de plus que la quantité théorique nécessaire pour phényler la seule fonction céto-acide en expérience. Après traitement final par la glace et le chlorure d'ammonium, on prépare un résidu brut par les voies habituelles et on le redissout dans l'éther. On laisse évaporer lentement mais incomplètement, en amorçant sur les parois du ballon. Le produit bien cristallisé obtenu est presque entièrement constitué par de la (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrolactone-1.4 qu'on sépare des eaux mères éthérées. Poids de produit brut : 2,96 g, rendement : 69 p. 100. On recristallise dans le toluène. La butyrolactone ainsi obtenue ($F_{\text{inst}} = 243^\circ$) est identique à celle qu'on prépare par décarboxylation des diacides de la condensation de Stobbe (épreuve du mélange).

Anal. : Cal. p. 100 : C, 88,13 ; H, 5,34. — Tr. : C, 88,27 ; H, 5,40.

Acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique, C₃₆H₂₈O₂. — 1° *Essai d'hydrogénation de la (diphénylanthryl) phénylbutyrolactone par l'iode et le phosphore.* — A un mélange de 2,5 cm³ d'acide acétique, 0,15 g de phosphore rouge et 0,05 g d'iode préparé depuis quelques minutes, on ajoute 0,20 g de lactone et trois gouttes d'eau. On porte au reflux pendant 2 heures. Du produit de la réaction, on sépare :

1° Une fraction neutre résineuse et incristallisable pesant 0,07 g.

2° Une fraction acide (0,13 g), très résineuse, donnant, avec un rendement très faible, un acide difficile à purifier complètement.

2° *Essai d'hydrogénation catalytique.* — Dans une fiole à hydrogénation on place 0,10 g de charbon palladié à 30 p. 100⁽⁵⁷⁾ 10 cm³ d'acide purifié⁽⁵⁶⁾ et on sature d'hydrogène pur par agitation pendant 1/2 heure. On ajoute ensuite une solution contenant 0,50 g de lactone, 20 cm³ d'acide acétique purifié et 0,60 cm³ d'acide sulfurique pur. On agite dans l'hydrogène pendant 6 heures, l'absorption étant très lente. On sépare ensuite une fraction neutre pesant 0,16 g (lactone altérée) et une fraction acide pesant 0,21 g ($F_{\text{inst}} = 198^\circ$ après recristallisation dans l'acétate d'éthyle ; rendement inférieur à 40 p. 100).

(56) *Synthèses organiques*, vol. 2, p. 301 (note 3).

3° *Utilisation de la réduction selon Clemmensen-Martin.* — Une fiole conique de 1 litre contenant environ 125 cm³ de billes de verre (voir p. 512) est réchauffée à l'étuve à 100°. On y verse alors une solution chaude de 1 g de diphénylanthrylbutyrolactone dans 20 cm³ de toluène et porte aussitôt dans un bain d'huile chaud. On ajoute ensuite, 20 cm³ d'eau, 50 cm³ d'acide chlorhydrique puis 25 g de zinc amalgamé⁽⁵⁶⁾.

On fait bouillir au reflux pendant 24 heures en ajoutant deux fois 20 cm³ de ClH pur, au bout de 12 heures et au bout de 18 heures de chauffage. A la fin de l'opération, on reprend par de l'éther et sépare : 1° une fraction neutre (0,12 g), très résineuse, ne cristallisant pas ; 2° une fraction acide, cristallisable, pesant 0,91 g.

On recristallise dans l'acétate d'éthyle, ce qui donne 0,76 g de produit en deux jets, soit un rendement global de 75 p. 100.

L'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique se présente en petites aiguilles incolores, donnant une solution éthérée à fluorescence bleue. $F_{\text{inst}} = 198^\circ$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,78 ; H, 5,72. — Tr. : C, 87,49 ; H, 5,79,

Note. — Dans certains essais, on opéra en milieu très fortement acétique. Si on recristallise l'acide obtenu dans le mélange toluène-éther de pétrole, on obtient une petite fraction représentée par des cristaux blancs dont le point de fusion est *supérieur* à 230°. Ce produit analysé donne : P. M. = 487 (par acidimétrie) ; C = 88,09 ; H = 5,72 p. 100 ; valeurs voisines de celles de l'acide attendu. Il s'agit, en fait d'une formation partielle d'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butène-4 oïque impur, comme on peut le contrôler par l'étude du point de fusion du mélange avec un échantillon véritable ($F = 249^\circ$).

Triphényl-1,9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacénone-4, C₃₆H₂₆O. — Dans un petit ballon, on introduit 30 cm³ d'éther anhydre contenant trois gouttes de pyridine et 0,50 cm³ de chlorure de thionyle pur redistillé⁽⁴⁰⁾ puis 1 g d'acide (diphényl-9',10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique pur. On laisse en contact 10 minutes à la température ordinaire, puis chauffe 10 minutes au bain de vapeur. On distille ensuite sous vide, avec deux reprises avec quelques gouttes de benzène pur.

Le résidu est dissous à 0° dans 40 cm³ de sym-tétrachloréthane pur. On ajoute ensuite 6 cm³ d'une solution glacée de chlorure d'aluminium à 10 p. 100 dans le nitrobenzène anhydre. Le liquide devient bleu. On agite pendant 1 minute, puis verse sur de la glace et ClH. On extrait à l'éther, lave l'extractum à la soude, distille et entraîne à la vapeur d'eau pour éliminer le nitrobenzène. Le résidu est repris par le benzène, séché, décoloré au norit. On obtient 0,81 g de produit final qu'on

recristallise dans le toluène (0,73 g en deux jets; rendement : 76 p. 100).

La cétone cyclique obtenue se présente en petits cristaux jaunes sublimables sous vide poussé. $F_{\text{inst}} = 273^{\circ}$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 91,11 ; H, 5,52. — Tr. : C, 91,0 ; H, 5,7.

Hydroxy-1 tétraphényl-1,4,9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène, $C_{42}H_{32}O$. — En utilisant un dispositif convenable permettant d'opérer en atmosphère d'azote pur et sec, on verse en 5 minutes environ, une quantité de phényllithium titré à l'iode, correspondant à cinq fois la théorie, sur une solution de 0,50 g de triphényl-tétrahydronaphtacénone dans 25 cm³ de benzène anhydre. L'opération est commencée dans la glace, puis après la fin de l'addition du réactif lithien, terminée par une agitation de 35 minutes à la température ordinaire. On extrait ensuite à l'éther, en présence de glace et de ClH. Le traitement habituel donne un résidu final, qu'on recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole. On obtient ainsi, 0,38 g de produit, en deux jets (rendement : 65 p. 100). Il se présente en fines aiguilles presque incolores, jaune très clair en masse, à fluorescence bleue en solution étherée. $F_{\text{inst}} = 252^{\circ}$, après séchage à 140° sous vide.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 91,26 ; H, 5,83. — Tr. : C, 91,17 ; H, 6,0.

Triphényl-1,9,10 hydroxy-4 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène, $C_{36}H_{28}O$. — Dans une fiole à agitateur portant un réfrigérant reflux, on met 0,20 g de triphényl tétrahydronaphtacénone, 50 cm³ d'éther anhydre puis 0,03 g d'hydrure de lithium et d'aluminium (très gros excès). La réaction est très rapide avec apparition d'une fluorescence violette intense. On aboutit finalement à un produit recristallisable dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole (0,17 g de premier jet, soit un rendement de 84 p. 100), se présentant en petites aiguilles de couleur jaune paille, retenant une molécule de benzène par molécule de produit, qu'on chasse par chauffage à 150° sous vide. $F_{\text{inst}} = 198^{\circ}$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,72 ; H, 5,82. — Tr. : C, 91,02 ; H, 5,79.

Triphényl-1,9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène, $C_{36}H_{28}$. — On mélange 0,10 g de triphényl-1,9,10 tétrahydronaphtacénone-4, 6 cm³ de diéthylène glycol, 0,2 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 90 p. 100, 0,20 g de potasse et 2 cm³ de benzène. On opère comme pour le tétrahydro-diphénylnaphtacène (voir p. 507) et aboutit à un résidu qu'on recristallise dans le cyclohexane (0,07 g de produit en deux jets, soit un rendement de 72 p. 100) ou dans l'acide acétique. $F_{\text{inst}} = 189^{\circ}$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 93,87 ; H, 6,12. — Tr. : C, 93,59 ; H, 6,33.

Passage au triphényl-1,9,10 naphtacène. — On soumet à la déshydrogénation, selon une technique déjà décrite (p. 507), 0,010 g de triphényl-1,9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène qu'on met en présence de 0,020 g de charbon palladié à 30 p. 100⁽⁵⁷⁾ dans 0,25 g de naphthalène bouillant, pendant 4 heures. Le résidu total de l'opération, après élimination du catalyseur et du naphthalène est dissous dans un mélange éther de pétrole léger (4/5) cyclohexane (1/5). La solution est filtrée sur colonne d'alumine, procédé qui s'est montré pratique étant donné la très faible quantité de produit à purifier. On élue par un mélange de deux parties de benzène et treize d'éther de pétrole léger, en ne gardant que la fraction correspondant à la couche orangée. On aboutit finalement à des cristaux orangés, $F_{\text{inst}} = 215^\circ$, formés de triphényl-1,9,10 naphtacène (épreuve du mélange).

Dihydro-1,2 tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène, $C_{42}H_{30}$. — On fait bouillir au reflux pendant 1 heure le mélange : 0,20 g d'hydroxy-1 tétraphényl-1,4,9,10 tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène et 30 cm³ d'acide acétique pur. La solution complète à chaud, donne d'abondants cristaux par refroidissement. Le produit jaune clair recueilli, lavé à l'éther et séché à l'air pèse 0,16 g (rendement brut : 82 p. 100). On recristallise dans le toluène.

Les cristaux obtenus donnent une solution benzénique presque incolore à fluorescence bleue, ne montrant aucun spectre d'absorption dans le visible. Après séchage sous vide, ils fondent à 254° (inst.). Leur mélange avec le produit de départ ($F = 252^\circ$) fond à 233° environ. Si on dépose le produit pur sur un bloc Maquenne dont on laisse monter lentement la température au-dessus de 254° , on observe, après la fusion, la formation de longues aiguilles rouges qui envahissent toute la masse, se dressent sur le bloc et fondent à leur tour, au-dessus de 305° . Prélevées et mises en solution, ces aiguilles montrent un spectre nettement naphtacénique à trois bandes dans le visible.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,34 ; H, 5,65. — Tr. : C, 94,42 ; H, 5,63.

Tétraphényl-1,4,9,10 naphtacène, $C_{42}H_{28}$. — On chauffe au bain d'huile, à 230° , 0,15 g de dihydrotétraphénylnaphtacène, 0,30 g de charbon palladié à 30 p. 100⁽⁵⁷⁾ et 2 g de naphthalène, pendant 4 heures. Le résidu brut, obtenu à la fin des traitements usuels (voir p. 507), est recristallisé dans le toluène, ce qui donne 0,114 g de produit en deux jets (rendement : 77 p. 100).

Le produit recristallisé se présente en aiguilles jaune-orangé peu solubles dans l'éther et le benzène en donnant des solutions à fluorescence verte rapidement photooxydables. Produit lentement sublimable à 250° - 260° sous vide de 3 à 4 mm de Hg ($F_{\text{inst}} = 322^\circ$).

Le produit sublimé, dissous dans un mélange d'éther de pétrole et

de benzène (5 p. 100), n'a montré aucune séparation par passage sur alumine, à l'examen en lumière blanche et en lumière ultra-violette.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,59 ; H, 5,27.

Cryoscopie. — Échantillons : 5,08 mg ; camphre : 78,01 mg ; abaissement : 5° ; P. M. trouvé : 520. Le P. M. théorique est de 532,64.

Spectre. — Examen en solution benzénique. Bandes à 2 980, 4 200, 4 455, 4 750, 5 080 Å.

SPECTROGRAPHIE

Tous les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe enregistreur de Cary et, en général, sur des solutions benzéniques contenant environ 2 mg de produit p. 100.



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**La dispersion spécifique
et son application à l'étude des hydrocarbures.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 avril 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

